

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Olivier Tosoni

Thèse dirigée par **Jean-Paul Pique**
et codirigée par **Alexandre Pereira**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants pour la Conversion
de l'Énergie (CEA-LITEN)**
et de l'école doctorale **Électronique, Électrotechnique, Automatique et
Traitement du Signal**

Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques

Thèse soutenue publiquement le **18 décembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Daniel Bellet

Professeur, LMGP, Grenoble, Président

M. Alain Billard

Professeur, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Rapporteur

Mme Danièle Blanc-Pélissier

Chargée de recherche – HDR, INL, Lyon, Rapporteur

M. Bruno Lucas

Maître de conférences – HDR, XLIM, Limoges, Examineur

M. Jean-Paul Pique

Directeur de recherche – HDR, LIPHY, Grenoble, Directeur de thèse

M. Alexandre Pereira

Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, Grenoble, Co-Directeur de thèse



“La notion de passoire est indépendante de la notion de trou.”

Professeur Shadoko

Résumé

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont la rare propriété de concilier haute transparence et conductivité élevée, ce qui en fait des matériaux-clés pour de nombreuses applications requérant des électrodes transparentes comme les cellules photovoltaïques, les diodes organiques et les écrans plats. Avec une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transmittance de 85% dans le domaine visible, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le matériau privilégié. Toutefois, sa fragilité, son instabilité aux procédés plasma et son coût croissant du fait de sa haute teneur en indium sont autant de raisons de rechercher des matériaux alternatifs. Cette thèse a pour but de comprendre les points clefs permettant d'améliorer les performances d'une électrode transparente en oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) sur les plans optique, électrique et au niveau des interfaces ; des cellules photovoltaïques en silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) servent de dispositif-test à cette étude. Réalisées par pulvérisation cathodique magnétron sous des conditions de dépôt variées, les couches minces d'AZO obtenues ont une structure microcristalline et, pour des paramètres déterminés, des performances optoélectroniques approchant celles de l'ITO. Un modèle adapté d'après la théorie de Drude a permis de rendre compte du lien entre transparence et conduction et de confirmer la saturation en porteurs du matériau. L'efficacité d'une électrode au sein d'un dispositif dépend également très fortement de l'interface entre celle-ci et l'absorbeur, les porteurs devant être extraits rapidement pour ne pas se recombiner. Quelques voies ont été explorées pour réduire la barrière de potentiel entre le silicium amorphe et l'électrode tout en favorisant l'efficacité optique des cellules. Il ressort que l'insertion d'une couche tampon d'oxyde de titane ou de tungstène permet d'obtenir un gain notable dans les performances des cellules.

Abstract

Because of their unique ability to reconcile high transparency with good electrical conductivity, transparent conductive oxides (TCOs) are key materials in many applications such as organic light-emitting diodes, photovoltaic solar cells or flat displays. With its resistivity of a few $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and its 85% transmittance in the visible range, Indium Tin Oxide (ITO) dominates the TCO market. Yet, it is brittle, unstable to plasma processes and its cost is rising due to its high indium content, encouraging research on alternative materials. This thesis aims at understanding key points to improve the performance of an aluminum-doped zinc oxide (AZO) transparent electrode on the optical, electrical and interface levels ; hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) photovoltaic solar cells serve as a test device in this study. We obtain microcrystalline AZO thin films by magnetron sputtering under various deposition conditions ; for certain parameters, performances are close to ITO. An adapted model after the Drude theory allowed to account for the link between transparency and conduction and to confirm that the material is saturated by charge carriers. The effectiveness of an electrode within a device also strongly depends on its interface with the absorber layer, since the charge carriers have to be rapidly extracted in order to avoid recombination. Some ways have been explored to reduce the potential barrier between amorphous silicon and the electrode, still favoring optical efficiency of the cells. It appears that the insertion of a buffer layer of titanium or tungsten oxide enables a sensible improvement in the cells' efficiencies.

Remerciements

Tout d’abord, je remercie chaleureusement les membres de mon jury de soutenance pour avoir accepté d’évaluer ce travail et de se déplacer à ma soutenance. Ma reconnaissance va également à mes encadrants Alexandre Pereira et Cédric Ducros, ainsi qu’à mon directeur de thèse, Jean-Paul Pique, pour m’avoir introduit au CEA-LITEN, avoir veillé au bon déroulement de ma thèse et m’avoir prodigué leurs conseils lors de l’interprétation des résultats, la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance. J’exprime également ma gratitude au CEA-LITEN qui a financé cette thèse, a mis à ma disposition nombre d’équipements de qualité et m’a permis de rencontrer de nombreux scientifiques.

Cette thèse est le fruit d’un travail réalisé avant tout en équipe. J’adresse donc un immense merci à tout le laboratoire, à commencer par la très conviviale équipe de techniciens qui m’ont accompagné pendant ces trois ans et ont fait preuve d’une grande disponibilité. Je tiens à remercier tout particulièrement Viviane et Christelle pour leur infaillible soutien technique et moral : non seulement votre bonne volonté et votre rapidité pour identifier les problèmes techniques et les résoudre, mais surtout votre douceur, votre humanité et votre compréhension ont représenté des repères précieux dans un environnement parfois compliqué. Merci également à Henri pour son excellent AZO dont je me suis toujours régalé : il restera à mes yeux inimitable, un pur produit de terroir matheysin ; à Françoise, Maryse et Géraldine qui m’ont patiemment formé sur de nombreux équipements en sachant rester indulgentes devant mes maladresses ; à Michel, dont la connaissance encyclopédique de la PULCO m’a sauvé de l’épouvante à plusieurs reprises ; à Nicolas, qui m’a impressionné par son érudition technologique et s’est montré très disponible pour me conseiller ; à Vincent pour m’avoir montré des liquides magnétiques qui font des pointes ; et enfin à Thierry pour m’avoir fait connaître l’extase avec son gâteau aux noix.

Je voudrais aussi remercier l’équipe de Djeuns avec qui j’ai (parfois) travaillé et (souvent) partagé de bonnes rigolades, et qui m’ont soutenu pendant ces trois ans : un grand merci à Helga et son inséparable Comsol pour m’avoir laissé faire des bruits d’animaux

à Petit-Meuh quand il était dans la marmite ; à Jérémy, qui sait travailler agréablement avec tout le monde, et qui m'a dépanné plus d'une fois, sans jamais négliger l'instant-cigaclope. Steph m'a supporté deux ans dans son bureau avec mes bruits, mes chansons, et mes gesticulations : c'est un exploit qui vaudrait un autre diplôme ! Je lui adresse mes chaleureux pôtt-pôtt et ouaf-ouaf, ainsi d'ailleurs qu'à Carine qui a pris sa suite et a eu le droit d'assister au meilleur morceau : la rédaction. Très muchas grazias à Roulie pour tous les moments de rire, de réconfort, de conseils, de friture à l'huile, de vélo, de thé partagé et de chatonthérapie. Et merci aussi à Anthony pour m'avoir secondé derrière la PULCO, à Pinotchko, Bilel, Matthieu et aux autres stagiaires.

Je n'oublierai pas d'adresser également mes remerciements à Philippe et Étienne pour leurs conseils avisés. Merci aussi aux chefs de laboratoire Marc Plissonnier et Christophe Serbutoviez d'avoir permis un échange avec Antoine Kahn, qui m'a très bien reçu à Princeton, et a consacré un peu de son précieux temps pour discuter de mes résultats ; quant à Sandra, son éternelle bonne humeur, même face à d'importants messieurs fâchés, continue à me servir de modèle quand je me sens l'envie de grogner.

De nombreuses autres personnes ont concouru à ce travail et m'ont soutenu, aidé, dépanné à un moment ou à un autre : Cédric Giroud-Garampon, Sébastien Donet, Jean-Marie Verilhac, Emeline Saracco, Denis Mariolle, Nicolas Chevalier, Christophe Dubarry, Abdelkader Aliane, Anis Daami, Hélène Burlet, Claude Gaillard, Eric De Vito, Caroline Celle, Delphine Boutry, Hélène Fournier, Adeline Fournier, Konstantin Tarasov, Jacqueline Bablet, Fabrice Emieux, Cyril Cayron, Alexandre Montani, Benjamin Bouthinon, Selina Olthof,... Ma reconnaissance va à vous tous, ainsi qu'à ceux que j'aurais pu oublier ici. Merci également aux membres de l'ex-LPCE qui m'ont couvé pendant ma rédaction.

Il y a enfin la nuée de gens rencontrés pendant cette thèse qui ont permis, chacun à leur manière, que ces trois années de thèse soient un excellent souvenir : Bertrand qui a partagé ma maison pendant trois ans et s'est avéré un remarquable compagnon de voyage, de cuisine en plus d'un très bon ami, Dima qui a permis que mon chez-moi sonne russe tous les jours, Florian qui a déniché l'appartement rue Moyrand et Giovanni, dernier arrivé en compagnie d'une charmante meule de parmesan. Merci aux Pink it Black d'être une si sympathique famille de fanfarons, même quand les trombones s'écouvoient trop fort, et merci aux Save My Soul pour tous ces beaux concerts et ces belles pizzas dauphinoises. Je n'oublie pas Camille et Maria, bien qu'Elles aient eu l'impolitesse de soutenir dans les délais pour m'abandonner en galère à Hachain après plus d'un an de repas hebdomadaires. Merci également à Malioute-Jouk-Sytchionok, à Vika, à Sveta et Frks, à Balthochon ; merci à mes amis parisiens Rosa, Julie, Clément, Hadrien, Marianne ;

à mes amis sibériens Leonid, Andrey, Anton, Yulia et bien d'autres ; aux Shadoknautes, à l'Ail, au Miel et au Mont Aiguille ; à ma famille pour son soutien ; merci à Brice d'avoir relu mes remerciements ; et merci enfin à tous les autres !

Constantes

$c = 3,0.10^8 \text{ m.s}^{-1}$	Vitesse de la lumière dans le vide
$\varepsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	Permittivité diélectrique du vide
$e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$	Charge élémentaire
$h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck
$\hbar = h/2\pi = 1,05.10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck réduite
$k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
$m_e = 9,11.10^{-31} \text{ kg}$	Masse de l'électron dans le vide
$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Nombre d'Avogadro

Liste des symboles et abréviations

α	Coefficient d'absorption d'un matériau (en cm^{-1})
ε	Permittivité diélectrique dans un matériau (3.1)
ε_r	Permittivité diélectrique relative (3.1)
λ	Longueur d'onde
μ	Mobilité électronique (1.2.1.1)
ρ	Résistivité électrique (1.2.1.1)
σ	Conductivité électrique (1.2.1.1)
ω_p	Fréquence plasma (3.1.3.2)
ω_τ	Fréquence de relaxation
A	Coefficient d'absorption (3.1.1.2)
E_c	Niveau d'énergie du bas de la bande de conduction (1.2.1)
E_g	Énergie de gap, largeur de la bande interdite (1.1.1)
E_v	Niveau d'énergie du sommet de la bande de valence (1.2.1)
eV	Electron-volt, unité d'énergie valant $1,6 \cdot 10^{-19}$ J (1.1.1)
m_*	Masse effective des électrons de conduction (3.1.3.2)
N_c	Densité d'états effective de la bande de conduction (1.2.1)
N_D	Concentration de dopants (1.2.1)
N_e	Densité de porteurs, en cm^{-3} (1.2.1.1)
N_v	Densité d'états effective de la bande de valence (1.2.1)

R	Coefficient de réflexion, ou réflectance (2.2.1)
R_{\square}	Résistance par carré (1.2.1.3)
T	Coefficient de transmission ou transmittance (2.2.1)
AFM	Atomic Force Microscopy
AM1.5	Air Mass 1.5, spectre solaire représentatif des latitudes moyennes (1.1.2)
AZO	Aluminum-doped Zinc Oxide (1.2.2)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CIGS	Alliage de cuivre, indium, gallium et sélénium et/ou soufre (1.1.2)
DC	Direct Current (courant continu) (2.1.2)
DRX	Diffraction des Rayons X (D.1)
ITO	Indium Tin Oxide (1.2.2)
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy (F)
MEB	Microscope électronique à balayage (C.1)
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (4.1.3.1)
PLD	Pulsed Laser Deposition (4.2.2.2)
PVD	Physical Vapour Deposition (2.1)
RIE	Reactive Ion Etching (4.1.3.2)
RF	Radiofréquence (2.1.2)
SAM	Self-Assembled Monolayer (1.3.3)
TCO	Transparent Conductive Oxide(s) (sujet de cette thèse)
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (1.3.2)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (G)

Sommaire

Résumé - Abstract	iii
Remerciements	v
Constantes, Liste des symboles, abréviations	ix
Introduction	1
1 Les oxydes transparents conducteurs pour le solaire photovoltaïque	7
1.1 Cellules solaires photovoltaïques et silicium amorphe	7
1.2 Des oxydes métalliques dopés pour les électrodes transparentes	21
1.3 Interfaces entre l'absorbeur et l'électrode	34
Résumé du chapitre	42
2 Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO:Al	45
2.1 Élaboration de films par pulvérisation cathodique magnétron	45
2.2 Caractérisation des propriétés opto-électroniques des couches minces de ZnO:Al	53
2.3 Etude comparative de couches minces d'AZO	57
Résumé du chapitre	65
3 Compréhension et exploitation du lien entre transparence et conductivité dans l'AZO	67
3.1 Modélisation optique des couches minces d'AZO	67
3.2 Détermination des caractéristiques électroniques de l'AZO par voie optique	78
Résumé du chapitre	88
4 Adaptation de l'électrode en AZO à une meilleure extraction des por-	

teurs dans les cellules a-Si:H	89
4.1 Synthèse et caractérisation de cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné en couche mince	89
4.2 Piégeage optique	100
4.3 Optimisation du transport à l'interface TCO–a-Si:H	112
Résumé du chapitre	133
Conclusion et perspectives	135
Bibliographie	139
A Caractérisation optique des couches minces par spectrophotométrie	153
B Importance du placement des pointes lors des mesures par effet Hall	157
C Microscope électronique à balayage	159
D Diffraction des rayons X	161
E Réacteur PECVD utilisé pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné	163
F Mesure du travail de sortie par KPFM	167
G Analyses XPS	171
Table des figures	173
Table des matières	181

Introduction

Toutes les activités humaines consomment de l'énergie : on estime que chaque million de dollars de PIB correspond à une consommation énergétique équivalente à 210 tonnes de pétrole, indépendamment du niveau de développement du pays. La problématique de l'approvisionnement en énergie est donc un des problèmes cruciaux que nos sociétés ont à affronter. L'augmentation de la population mondiale et, conjointement, du niveau de vie d'une part croissante de cette population a conduit dans les dernières décennies à une explosion de la demande énergétique mondiale. La plupart de cette énergie provient de sources non-renouvelables (pétrole, gaz, charbon uranium) dont les réserves s'épuiseront un jour, dans moins de cent ans si l'on considère les réserves prouvées à ce jour et la consommation actuelle. Sans même évoquer des arguments de nature écologique, la nécessité d'augmenter, à terme, la part d'énergies renouvelables dans le mix énergétique est donc indiscutable. Il s'agit, pour citer les principales, des énergies géothermique, éolienne, hydraulique, solaire et de la biomasse. La Figure 1 montre que leur contribution est dérisoire à l'heure actuelle, avec 2.3 % pour l'hydroélectricité et moins de 1% pour toutes les autres énergies renouvelables réunies.

L'avantage décisif du pétrole sur les autres sources d'énergie et notamment bon nombre d'énergies renouvelables est sa commodité d'utilisation. Facilement stockable et transportable, utilisable partout, jusqu'à présent peu coûteux car produit en masse, devenu incontournable dans nos sociétés qui se sont développées autour de l'hypothèse de sa disponibilité infinie et éternelle, le pétrole est difficile à remplacer. Le solaire photovoltaïque est une énergie trop intermittente pour remplacer à lui seul les énergies fossiles, mais sa part pourrait largement augmenter¹. Une bonne solution pour son utilisation à grande échelle est de mettre en place une synergie avec d'autres sources d'électricité renouvelables raccordées ensemble au réseau électrique [3].

1. La puissance installée était de 70 gigawatts (l'équivalent de la consommation électrique française) en 2011 dans le monde [2].

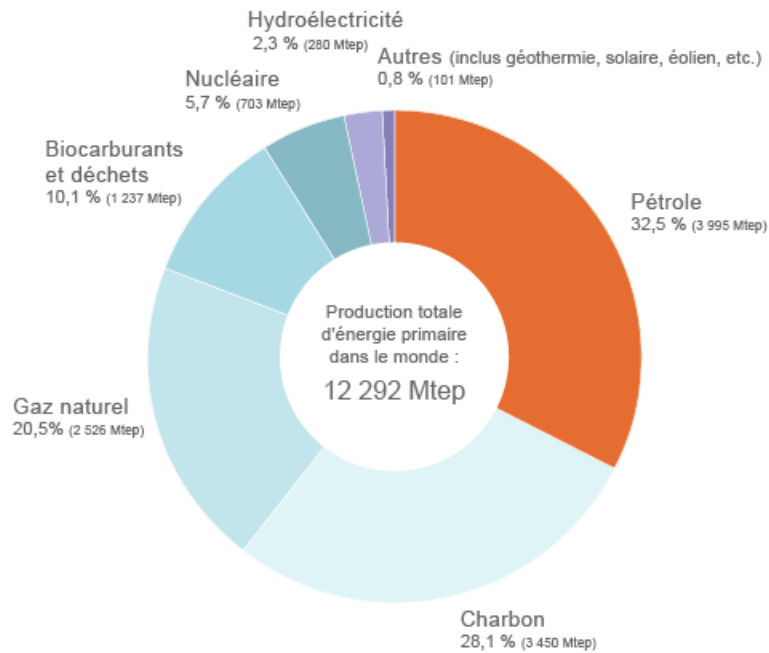


FIGURE 1 – Répartition des différentes sources d'énergie primaire (d'après [1])

Un des freins à l'utilisation à plus grande échelle des panneaux solaires pour la production de masse d'électricité est le coût plus élevé du kilowattheure : 0,20 à 0,60 €/kWh², à comparer au prix de vente d'EDF de 0,13 à 0,18 €/kWh. Cependant, ces coûts bruts ne prennent pas en compte les coûts environnementaux liés aux énergies non-renouvelables, ni le prix de la dépendance à des énergies importées. Pour la société dans son ensemble et dans une vision à long terme, le solaire photovoltaïque est donc tout à fait viable au niveau des coûts, et pourra facilement devenir avantageux dans un contexte de difficultés d'approvisionnement en énergies fossiles. Ceci est d'autant plus vrai que les rendements s'améliorent constamment, en particulier pour les technologies les plus récentes (Figure 2).

Les cellules solaires photovoltaïques convertissent l'énergie électromagnétique véhiculée par les photons solaires en énergie électrique. Pour pouvoir fonctionner, ils doivent inclure une *électrode transparente*, c'est-à-dire une couche à la fois transparente au rayonnement et conductrice d'électricité : la lumière pénètre dans le dispositif au travers de l'électrode transparente pour être convertie en courant électrique par un matériau semiconducteur capable de générer et de séparer des paires électron-trous ; ce courant est extrait par l'électrode transparente. Un rapide examen des objets qui nous entourent suffit à nous convaincre qu'aucun matériau courant n'est à la fois transparent et conducteur : la majeure partie d'entre eux – béton, bois, céramiques, papier, aliments, et la plupart des

2. Ce prix est très variable selon la taille et l'emplacement des installations

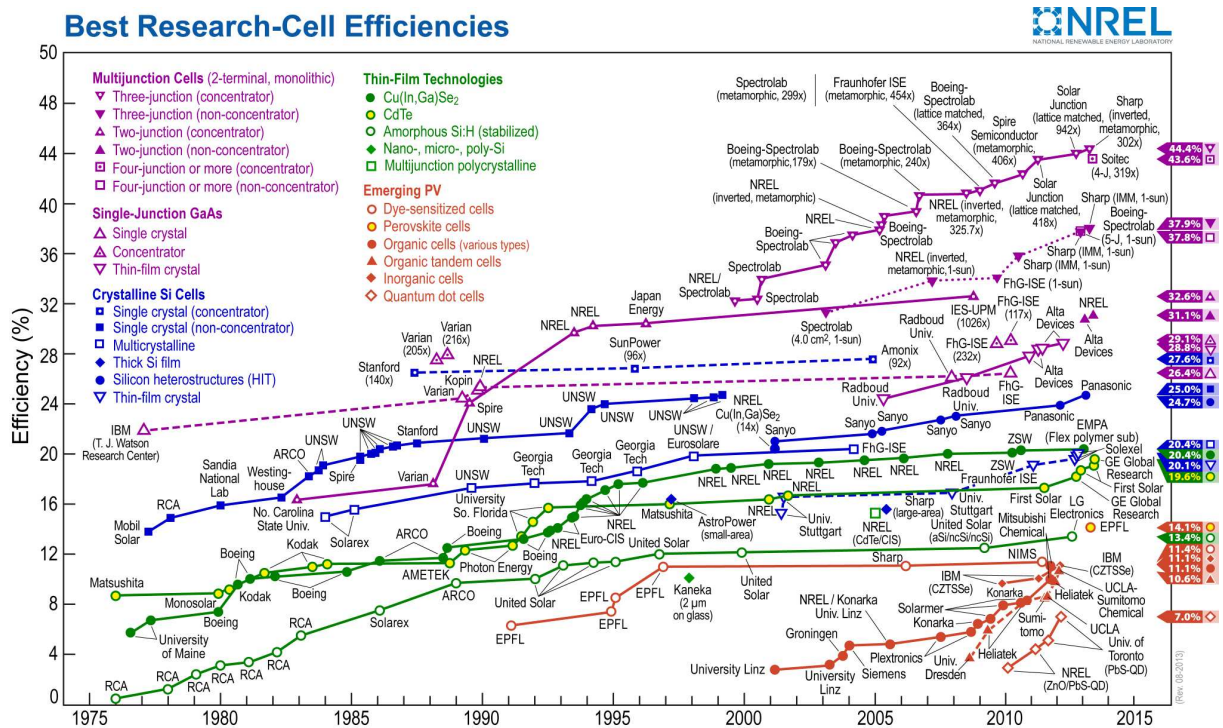


FIGURE 2 – L'évolution des rendements record des cellules solaires photovoltaïques selon les technologies mises en œuvre (Source : NREL)

plastiques, ne sont ni transparents, ni conducteurs. L'eau, le verre, et certains plastiques sont transparents mais isolants ; quant aux métaux, ils sont souvent d'excellents conducteurs mais arrêtent toute lumière en moins d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

Il n'y a d'ailleurs pas que les cellules solaires qui fassent appel aux électrodes transparentes : de nombreux dispositifs optoélectroniques en comportent. Par exemple, la plupart des écrans utilisés aujourd'hui dans les pays développés sont des écrans plats ; cette technologie absorbe une grande proportion des électrodes transparentes fabriquées dans le monde à l'heure actuelle [4]. Des diodes organiques de grande surface peuvent fournir un éclairage uniforme, doux et économe en énergie. Dans ces systèmes, il est crucial de disposer d'une électrode associant une transparence maximale à une résistivité minimale, afin de limiter les pertes par effet Joule et les pertes par absorption. En outre, de nombreuses études prouvent l'importance des phénomènes d'interface sur les performances globales des dispositifs [5, 6, 7, 8] : barrières de potentiel et zones désertées peuvent considérablement affecter le transport électronique au travers des couches. La qualité des contacts entre couches photogénératrices et électrodes revêt une importance cruciale lorsque la durée de vie des porteurs est faible, ce qui est le cas dans les matériaux organiques et les matériaux amorphes. Pour ces technologies, il n'est donc pas suffisant de se concentrer sur la transparence et la conductivité seules.

Les matériaux les plus utilisés pour fabriquer les électrodes transparentes sont des oxydes métalliques dopés, dits TCO, pour *Transparent Conductive Oxide*. Le matériau le plus utilisé actuellement est l' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ou ITO pour *Indium Tin Oxide*, qui offre, pour des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, une résistance de quelques Ohms et une transparence de l'ordre de 90% dans le spectre visible [9]. Malgré ses qualités optoélectroniques uniques, l'ITO souffre de plusieurs défauts :

- C'est un matériau fragile mécaniquement et chimiquement [10, 11] ;
- Il contient une grande proportion d'indium, un métal rare voué à devenir onéreux [9] ;
- Il est fortement dégradé par les procédés plasma contenant de l'hydrogène [12] ;
- Son affinité électronique (ou son travail de sortie) située entre celle du silicium dopé n et du silicium dopé p représente un bon compromis pour les applications peu sensibles aux interfaces avec les électrodes, mais ne convient réellement ni pour l'anode, ni pour la cathode des cellules solaires organiques [6]

Plusieurs autres oxydes dopés présentent des propriétés de transparence et de conduction les rendant éligibles pour l'élaboration d'électrodes transparentes ; ils seront passés en revue dans le Chapitre 1.

Dans cette étude, nous avons voulu optimiser sur les plans optique et électronique les électrodes transparentes en nous appuyant sur un dispositif test : des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Nous expliquerons dans le chapitre 1 l'intérêt de cette technologie pour la synthèse de cellules solaires. L'utilisation de plasmas hydrogénés dans les procédés de dépôt du a-Si:H interdit le recours à des électrodes en ITO ; nous avons choisi comme TCO l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), un matériau largement étudié comme remplaçant de l'ITO [13]. L'AZO permet d'atteindre des valeurs de résistivité approchant celles de l'ITO (de l'ordre de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$) sans toutefois les atteindre (notamment la mobilité), avec une transparence équivalente. Il ne contient aucun métal rare, n'est pas toxique, se dépose facilement par pulvérisation cathodique magnétron et se prête à la texturation post-dépôt par gravure acide. Tout comme l'ITO, il est fragile et son travail de sortie est intermédiaire entre le silicium n et p. La fragilité des oxydes transparents conducteurs peut être réduite par l'insertion d'une très fine couche de métal en leur sein [14] ; cependant, nous ne réalisons pas dans cette thèse de dispositifs sur substrats souples qui exigeraient une flexibilité accrue. En revanche, l'accord du travail de sortie aux interfaces entre les électrodes et le silicium amorphe est un point crucial pour l'amélioration des rendements des cellules a-Si:H [8].

Ce travail vise ainsi à développer des électrodes en ZnO:Al optimisées pour ce type de dispositif; il comporte plusieurs aspects qui feront chacun l'objet d'un chapitre :

- La synthèse d'électrodes transparentes en ZnO:Al par pulvérisation cathodique magnétron et l'étude de leurs caractéristiques optoélectroniques; le rôle de quelques facteurs sur les propriétés des films sera mis en évidence (chapitre 2)
- La compréhension du lien entre les propriétés optiques et électriques du ZnO:Al à l'aide d'un modèle adapté au cas particulier du matériau. Certains aspects du transport électronique pourront ainsi être détaillés (chapitre 3).
- La synthèse de cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné incluant des électrodes transparentes en ZnO:Al. L'impact de modifications de surface induites par plasma et de l'insertion de couches tampons, deux procédés visant à adapter le travail de sortie d'une électrode tout en favorisant l'efficacité optique, sera démontré (chapitre 4).

Dans le premier chapitre, nous commencerons par donner quelques repères sur la technologie des cellules photovoltaïques a-Si:H, puis sur les électrodes transparentes, avant d'aborder les problématiques liées aux interfaces absorbeur-TCO.

Chapitre 1

Les oxydes transparents conducteurs pour le solaire photovoltaïque

1.1 Cellules solaires photovoltaïques et silicium amorphe

Les cellules solaires convertissent le rayonnement solaire en une autre forme d'énergie utilisable par l'homme et ses technologies. Il existe deux principales manières de convertir le rayonnement solaire : en énergie thermique, ou bien en énergie électrique. Les panneaux solaires thermiques servent au chauffage des bâtiments et de l'eau ; l'énergie thermique peut éventuellement être stockée sur des courtes durées sous forme de fluide chaud, et convertie par la suite sous une autre forme par des machines thermiques. C'est le second type de panneaux solaires qui nous intéresse dans cette thèse : les panneaux solaires photovoltaïques, qui fournissent directement une puissance électrique continue lorsqu'il sont éclairés. Leur fonctionnement repose sur un effet quantique, l'effet photovoltaïque.

1.1.1 Effet photovoltaïque dans une cellule solaire

Dans un matériau cristallin, les niveaux énergétiques des atomes s'organisent en bandes permises et bandes interdites [15], remplies jusqu'à un certain niveau appelé *niveau de Fermi*. L'énergie séparant la dernière bande complètement occupée de la suivante est dénommée *énergie de gap* et notée E_g . Selon la valeur de ce gap, le matériau est conducteur,

isolant ou semiconducteur ; les trois cas sont représentées sur la Figure 1.1).

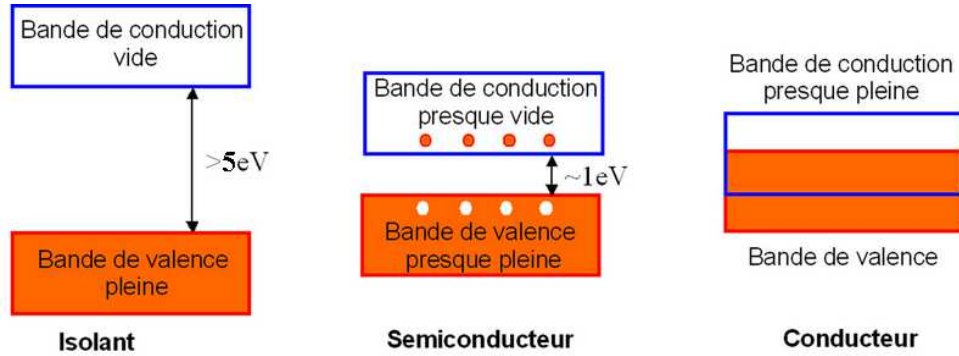


FIGURE 1.1 – Bandes électroniques et distinction des trois grands types de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.

L'absorption par un semiconducteur d'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de gap¹ crée à la fois un électron excité dans la bande de conduction (BC) et une lacune électronique dans la bande de valence (BV), de charge $+e$: c'est une *paire électron-trou*, ou *exciton*. L'interaction coulombienne par laquelle ces deux charges opposées s'attirent est d'ordinaire faible [16], si bien que les électrons et les trous peuvent facilement être séparés au moyen d'un champ électrique, et générer un courant et une force électromotrice dans un circuit extérieur : c'est l'effet photovoltaïque. Ce champ électrique est établi dans une cellule photovoltaïque en incorporant de manière contrôlée des impuretés, dites *dopants*, dans le semiconducteur (Figure 1.2).

En effet, selon la position dans le gap du niveau électronique supplémentaire introduit par l'impureté – proche du bas de la bande de conduction ou du haut de la bande de valence –, celle-ci joue le rôle de donneur ou d'accepteur et induit un dopage n (excès d'électrons) ou p (excès de trous) respectivement². Le niveau de Fermi définit l'état d'un système lorsqu'il est à l'équilibre thermodynamique. Or, lors de la mise en contact d'un matériau de type *p* et de son analogue de type *n*, le nouveau système n'est pas à l'équilibre du fait de la différence des niveaux de Fermi. Il se produit donc un rééquilibrage par la diffusion d'électrons et de trous et de part et d'autre de la jonction. Cette migration de

1. En physique quantique, les énergies se mesurent non pas en Joules, mais en électrons-volts : $1\text{eV}=1,6.10^{-19}\text{J}$. La relation entre l'énergie des photons $\hbar\omega = h\nu$ et la longueur d'onde λ du rayonnement associé est donné par la classique relation $\hbar\omega[\text{eV}] = 1,24/\lambda[\mu\text{m}]$; ceci permet d'avoir des valeurs numériques commodes de l'ordre de 1 pour λ comme pour $\hbar\omega$.

2. *n* comme *négatif* et *p* comme *positif* désignent traditionnellement la concentration en électrons et en trous respectivement et, par extension, le type de dopage correspondant

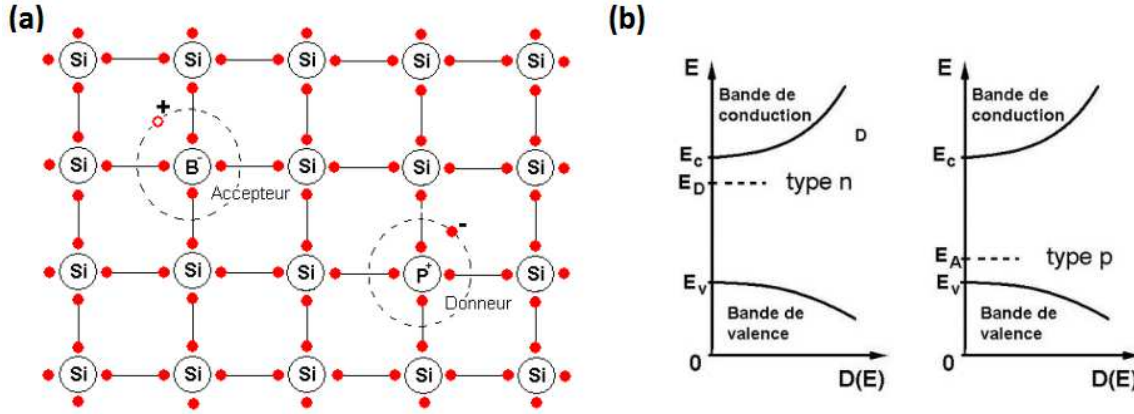


FIGURE 1.2 – (a) Illustration du dopage n et p dans le cas du silicium (b) Niveaux électroniques donneurs et accepteurs dans un matériau dopé

charges a pour effet de laisser derrière elle une zone désertée en porteurs, mais où les ions chargés des donneurs et des accepteurs sont toujours présents et non compensés par les électrons et les trous : la *zone de charge d'espace*. Ceci est à l'origine de l'établissement d'un champ électrique et donc, d'une différence de potentiel notée V_{bi} (pour *built-in*), qui permet d'obtenir un niveau de Fermi uniforme au travers de la jonction. L'énergie des électrons dépendant linéairement du potentiel électrique (par un terme en $-eV$, où V est le potentiel électrique et e la charge élémentaire), l'existence de ce champ se traduit par une courbure des bandes électroniques dans l'espace, représentée sur la Figure 1.3

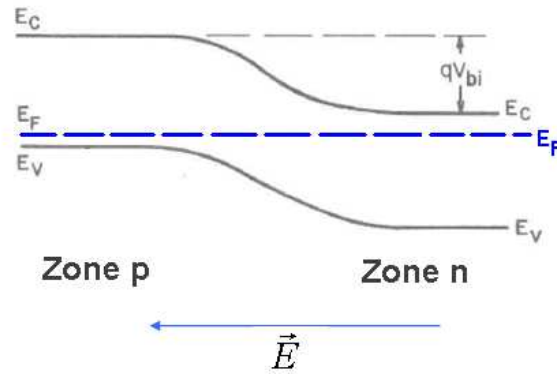


FIGURE 1.3 – Courbure de bande dans une jonction p-n.

Dans ce nouvel équilibre, deux phénomènes se compensent : d'une part, la diffusion des électrons et des trous provoquée par le fort gradient de concentration au travers de la jonction et, d'autre part, la dérive des charges induite par le champ électrique établi dans la jonction. L'épaisseur de la zone de charge d'espace est faible sous les conditions de dopage usuelles : quelques centaines, voire quelques dizaines de nanomètres. Elle est en fait de l'ordre de grandeur d'une longueur caractéristique du semiconducteur appelée

longueur de Debye et notée L_D [17] :

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 N_D}} \quad , \quad (1.1)$$

où N_D est la concentration de dopants et ε la permittivité diélectrique du matériau.

Une cellule solaire se présente comme une jonction p-n plane dans laquelle les matériaux se succèdent en couches minces de grande surface, de manière à capter la lumière solaire. Le fort champ électrique transversal présent dans la jonction est capable de séparer les électrons et les trous créés par photogénération lors de l'absorption de photons par le semiconducteur. Pour augmenter l'épaisseur sur laquelle est présent le champ, donc l'épaisseur sur laquelle l'absorption de photons peut créer des charges extractibles, il est utile d'insérer une couche de semiconducteur intrinsèque entre la couche de type n et la couche de type p . Le potentiel se répartit alors de manière quasiment linéaire entre les deux couches dopées, permettant une séparation des charges dans toute la zone intrinsèque (Figure 1.4).

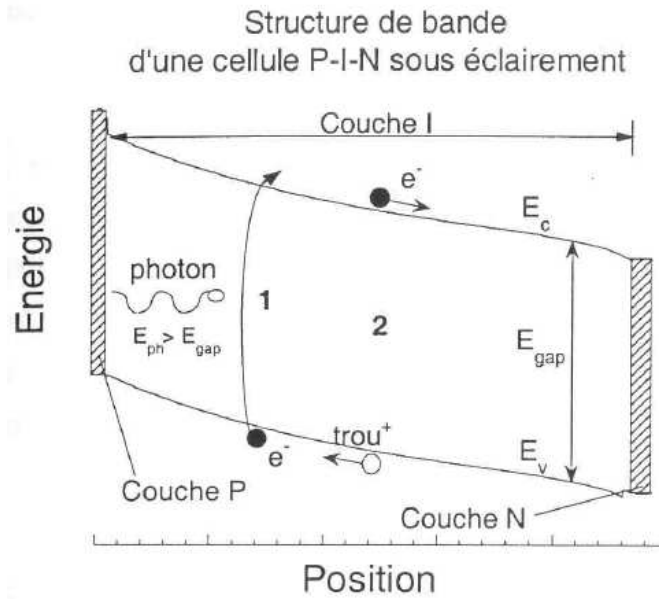


FIGURE 1.4 – La conversion photovoltaïque comporte deux étapes : 1) absorption d'un photon et création d'une paire électron-trou 2) séparation des charges (d'après [18])

La caractéristique courant-tension d'une cellule solaire dans l'obscurité est celle d'une diode : faible résistivité en polarisation directe à partir d'un seuil, forte résistivité en polarisation inverse. Sous éclairage, le photocourant joue le rôle d'une source de courant mise en parallèle avec la diode et déplace la caractéristique d'une valeur proche de ce photocourant (Figure 1.5). On extrait ainsi la puissance de la cellule en polarisation directe, en recherchant la valeur de tension V qui maximise le produit $V.I(V)$ (voir 4.1.4.1).

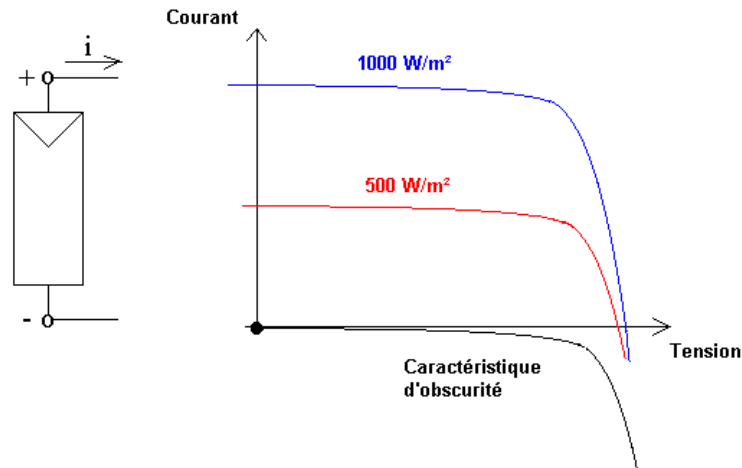


FIGURE 1.5 – Caractéristique tension-intensité d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairnement

1.1.2 Choix de l'absorbeur pour une cellule solaire photovoltaïque

Le gap de l'absorbeur est un paramètre clef dans la conception des cellules photovoltaïques [19] : étant donné le spectre de la lumière solaire reçue sur Terre³, le rendement maximal théorique (c'est-à-dire sans prendre en compte les contraintes technologiques) d'une cellule photovoltaïque monojonction idéale dépend du gap et atteint un maximum de 31% pour un gap de 1,35 eV. Sur la Figure 1.6b, l'aire totale sous la courbe extérieure représente le flux solaire total (AM1.5), l'aire non hachurée la puissance convertie pour le gap optimal de 1,35 eV, et les différentes pertes sont explicitées. Un gap inférieur conduit à un travail utile moindre par photon absorbé, et un gap supérieur limite l'absorption. Les matériaux utilisés ont donc généralement des valeurs de gap comprises entre 1 eV et 1,8 eV.

Il est possible de mieux exploiter le rayonnement solaire en superposant plusieurs jonctions de gaps décroissants : chaque jonction convertit les photons d'énergie supérieure à son gap et transmet les autres. Le spectre d'absorption est ainsi élargi et les pertes par thermalisation réduites, au prix d'une conception des cellules plus compliquée. La propor-

3. Le spectre reçu sur terre dépend de l'épaisseur d'air effectivement traversée et des conditions atmosphériques. Pour les latitudes moyennes, on utilise un spectre dit AM1.5 (pour Air Mass), ce qui signifie qu'on considère que les conditions atmosphériques sont dégagées et que la lumière solaire traverse 1,5 fois l'épaisseur réelle d'atmosphère en raison de l'inclinaison, ce qui correspond à une latitude de 48 degrés à midi aux équinoxes. Ce spectre est représentatif de la lumière reçue sous nos latitudes ; il est représenté sur la Figure 1.6a

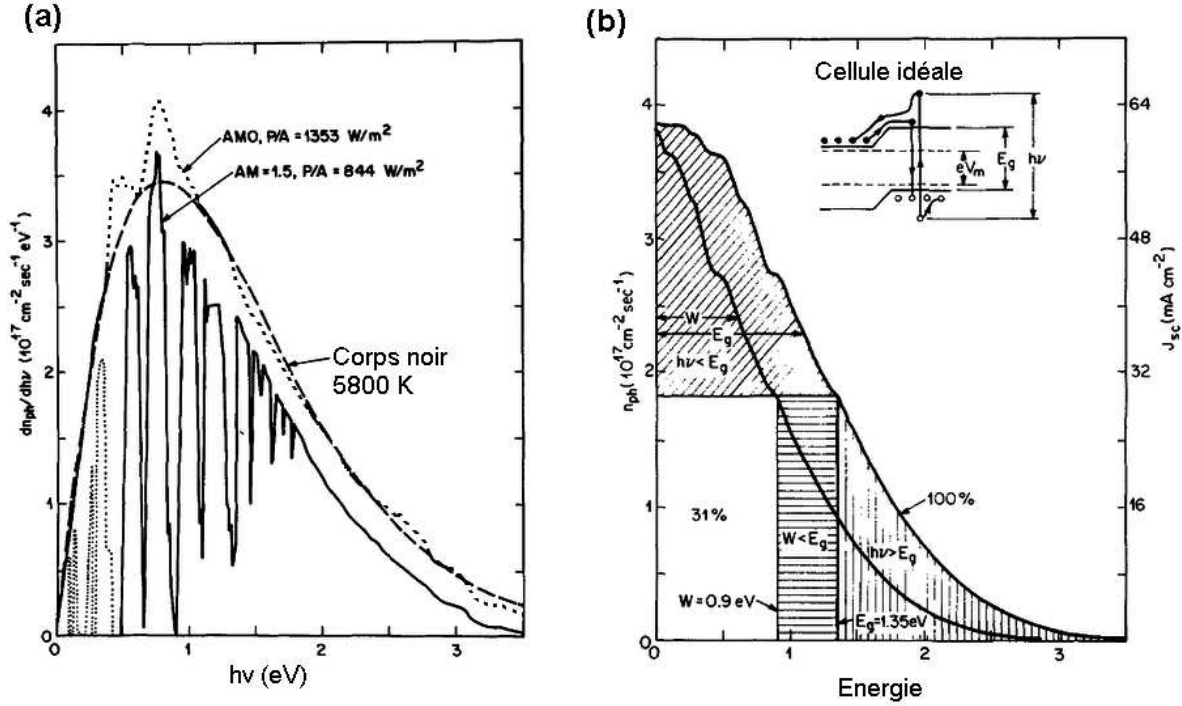


FIGURE 1.6 – (a) Spectre solaire AM0 reçu au sommet de l’atmosphère (pointillés courts), spectre solaire AM1.5 reçu à la surface de la Terre aux latitudes moyennes (trait plein), comparés au rayonnement du corps noir à température de la surface du soleil, 5800K (pointillés longs) (b) Analyse graphique du rendement d’une cellule solaire selon la valeur du gap de l’absorbeur. La courbe extérieure représente l’énergie de gap en fonction du flux de photons absorbés, la courbe intérieure le travail par photon en fonction de ce même flux (d’après [19]).

tion de photons absorbés est ainsi augmentée, de même que l’énergie extraite de chaque photon. Les jonctions étant connectées en série, leurs tensions s’ajoutent, tandis que le courant récupéré est celui de la plus faible des cellules. Les épaisseurs et les gaps des couches intrinsèques doivent donc être ajustés de manière à générer les mêmes densités de courant. De plus, les interfaces entre les jonctions doivent être optimisées de manière à permettre la recombinaison des électrons et des trous issus des sous-cellules voisines. La Figure 1.7b présente l’efficacité quantique d’une cellule tandem a-Si:H / silicium microcristallin atteignant un rendement de 11,8 %, pour des courants presque parfaitement équilibrés (12,8 et 13,2 mA/cm² pour les cellules à petit gap et grand gap respectivement) [20].

Le matériau le plus largement utilisé pour réaliser des cellules solaires reste le silicium cristallin, dont le gap vaut 1,12 eV. Son attrait vient de sa disponibilité quasi-infinie, mais il possède deux inconvénients majeurs : son gap est indirect⁴ et sa production est très

4. On parle de gap indirect lorsqu’un électron en bas de la bande de conduction et un trou en haut de

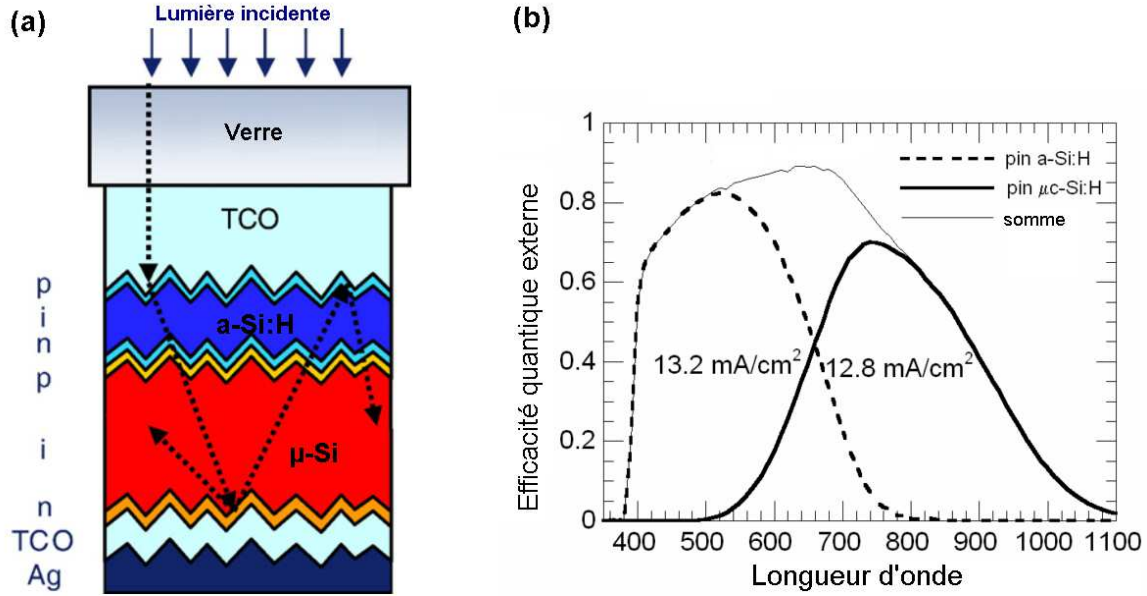


FIGURE 1.7 – (a) Architecture d'une cellule tandem (b) Efficacité quantique d'une cellule solaire double jonction utilisant le a-Si:H et le silicium microcristallin comme absorbeurs (d'après [20]).

coûteuse et consommatrice d'énergie car elle implique un lent refroidissement depuis la température de fusion (1414°C). Ainsi, la période d'amortissement d'une cellule photovoltaïque à base de silicium cristallin utilisée dans des régions méridionales d'Europe est d'environ deux à trois ans [3], et le coût du substrat Si représente plus de la moitié du coût total [16]. Ceci est compensé par le fort rendement (supérieur à 18%) et la durée de vie élevée (25 ans ou plus) des cellules de ce type.

D'autres matériaux semiconducteurs sont utilisés en guise d'absorbeur :

- Les composés III-V associent des éléments de valence III (Al, Ga, In) à des éléments de valence V (N, P, As, Sb). Un grand nombre de composés binaires, ternaires, voire quaternaires sont possibles [21]. Ce large panel de mélanges donne accès à de nombreuses configurations gap/paramètre maille et permet la croissance épitaxiale de cellules multijonctions atteignant des rendements aussi élevés que 38% [22]. Le coût de telles cellules est prohibitif pour une utilisation à grande échelle.
- Les absorbeurs chalcopyrites sont des matériaux II-VI dont les principaux représentants sont CuInSe_2 ($E_g=1.0$ eV), CuInS_2 ($E_g=1.5$ eV), CuGaSe_2 ($E_g=1.7$ eV). Leurs alliages dans diverses stœchiométries permettent d'obtenir toutes les valeurs de gap

la bande de valence n'ont pas la même impulsion : il doit donc y avoir un transfert d'impulsion à l'aide d'un phonon pour que la transition radiative soit possible, d'où un coefficient d'absorption plus faible.

intermédiaires entre 1 et 1,7 eV [23] et sont dénommés collectivement CIGS pour *Copper Indium Gallium Selenide/Sulfide*. Le CIGS offre une combinaison unique de rendement et de stabilité en utilisant des technologies de couches minces, donc potentiellement à bas coût. Des rendements de 20% sont obtenus en laboratoire [24].

- La filière organique pourrait bientôt permettre de synthétiser de manière industrielle des cellules solaires par des procédés simples et peu onéreux : *spin-coating*, *doctor blading*, impression par masquage ou par jet d'encre [25]. L'association en deux phases entremêlées d'une espèce donneuse et d'une espèce acceptrice reproduit le principe d'une jonction p-n [26]. La bande d'absorption est cependant moins large que dans les matériaux inorganiques.

Malgré tout, la disponibilité infinie du silicium et l'expérience acquise sur les méthodes de purification pousse à chercher d'autres formes de préparation moins onéreuses que la fabrication de monocristaux.

Il est possible de réaliser une cristallisation moins poussée en accélérant le refroidissement, ce qui permet de limiter les dépenses énergétiques. Le matériau obtenu est alors composé de plusieurs grains d'orientations diverses. Selon la taille de ces grains, on parle de silicium multicristallin (taille de l'ordre du millimètre), polycristallin (10 nm à 100 μm) ou microcristallin (de 2 à 100 nm). La fabrication de ce dernier n'exige que des températures de l'ordre de 500°C. Ses propriétés dépendent de la fraction cristalline : si celle-ci est suffisante pour que les grains se touchent (environ 20%), alors la conductivité est dominée par le transport à l'intérieur des grains [18]. La phase amorphe, comme nous le verrons plus loin, a un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que la phase cristalline, si bien que le mélange microcristallin, contenant une fraction importante de phase amorphe, est beaucoup plus absorbant que les phases mieux cristallisées. La combinaison de ces deux propriétés en fait un matériau très séduisant pour le photovoltaïque.

En chauffant encore moins, on obtient du silicium complètement amorphe. Ce matériau très absorbant permet de réaliser des cellules solaires en couche mince et d'utiliser près de 100 fois moins de matériau. L'avantage en termes de coût est double : on utilise moins de silicium purifié, et les températures d'élaboration sont bien plus basses (200°C environ), avec pour contrepartie principale une conductivité inférieure d'environ quatre ordres de grandeur. C'est cette technologie qui nous a intéressés dans le cadre de cette thèse.

1.1.3 Le silicium amorphe hydrogéné comme absorbeur dans les cellules solaires photovoltaïques en couches minces

1.1.3.1 Structure et hydrogénation

Le silicium peut être déposé sous sa forme amorphe, mais en tant que tel, il n'est pas d'un grand intérêt pour les applications photovoltaïques car il renferme une densité de liaisons pendantes extrêmement élevée (supérieure à 10^{19} cm^{-3} [27]), responsable de la rapide recombinaison des porteurs photogénérés et de l'inefficacité du dopage. [16]. Heureusement, cet inconvénient peut être pallié en alliant le silicium avec de l'hydrogène, ce qui permet de passiver la majorité des liaisons pendantes (Figure 1.8) et d'abaisser leur densité de trois ordres de grandeur au moins. L'incorporation de l'hydrogène se produit naturellement lors de la décomposition du précurseur chimique contenant le silicium (généralement le silane SiH_4) et peut également être contrôlée par l'adjonction de dihydrogène au plasma de dépôt.

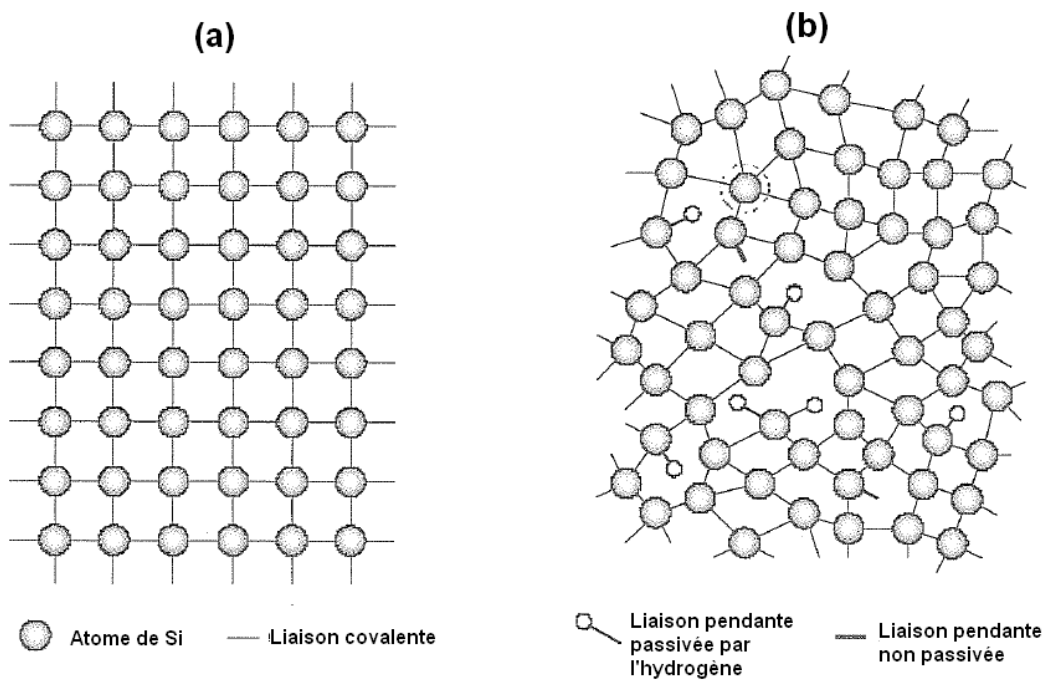


FIGURE 1.8 – (a) Structure du silicium cristallin ; (b) structure du silicium amorphe hydrogéné : des atomes d'hydrogène passivent la plupart des liaisons pendantes (d'après [16]).

1.1.3.2 Un gap élevé

Pour un matériau amorphe, dans lequel les atomes ne sont pas ordonnés, on ne peut *a priori* pas vraiment parler de bande interdite, car la structure de bande des semiconducteurs classiques émane de leur périodicité ; or, le désordre provoqué par le caractère amorphe du matériau se traduit par une densité d'états relativement importante dans le gap. C'est pour cela qu'on parle plutôt de *gap de mobilité*, car les états situés dans la bande interdite correspondent à des fonctions d'ondes très localisées, donc à des électrons de mobilité quasi nulle. Parmi les états dans le gap, on distingue les queues de bande, qui désignent les états proches des bords de bandes et dont la densité décroît exponentiellement avec l'écart énergétique au bord de bande, et les défauts – principalement les liaisons pendantes, situés énergétiquement vers le milieu de la bande interdite (Figure 1.9). La valeur du gap de mobilité du silicium amorphe hydrogéné est de 1,90 eV [28] à 1,83 eV [29].

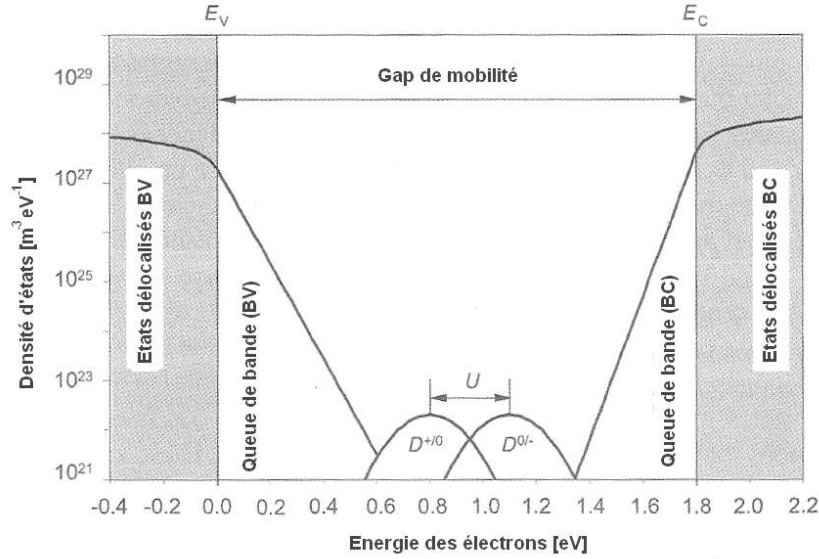


FIGURE 1.9 – Densité d'états dans le silicium amorphe hydrogéné, montrant les queues de bandes de valence et de conduction, ainsi que les états correspondant aux liaisons pendantes (d'après [16]).

1.1.3.3 Faible longueur de diffusion

Dans le a-Si:H intrinsèque, les porteurs ne peuvent diffuser que sur 100 à 300 nm parce que le taux de recombinaison est élevé à cause de l'importante densité de défauts et que la mobilité est faible : inférieure à 1 cm²/Vs [30] contre environ 1000 cm²/Vs dans le silicium cristallin. Cette faible mobilité s'accompagne d'une faible conductivité, de l'ordre de 10⁻¹⁰ S.cm⁻¹ dans l'obscurité contre environ 10⁻⁶ S.cm pour le silicium cristallin [16] ;

cette différence est conservée sous éclairage. L'impact en termes de résistance série dans les dispositifs n'est pas rédhibitoire, car l'on ne dépose que quelques centaines de nm de silicium amorphe au plus, à comparer aux centaines de μm de silicium cristallin.

Le dopage du silicium amorphe est possible [31] bien que peu efficace (rendement de dopage entre 0.001 et 0.1) et s'accompagnant d'une forte augmentation de la densité de défauts [32]. Le dopage n au phosphore comme le dopage p au bore permettent de rapprocher le niveau de Fermi de la bande de conduction / de valence et d'obtenir une augmentation de la conductivité de huit ordres de grandeur environ. En contrepartie, la longueur de diffusion y est très faible et les pertes par recombinaison importantes. Cela ouvre néanmoins la possibilité de réaliser des jonctions p-n avec ce matériau.

Pour ce faire, il est crucial d'ajuster au mieux l'épaisseur des couches de a-Si:H pour réaliser un délicat compromis : une couche plus épaisse augmente l'absorption, mais réduit la collecte des porteurs, qui n'arrivent pas à diffuser jusqu'aux électrodes. Les couches dopées, très recombinaison, doivent être très fines (10 à 20 nm), juste assez pour remplir deux rôles : établir un champ électrique dans la zone intrinsèque pour faire migrer les porteurs de charge, et établir un contact le plus ohmique possible avec l'électrode.

Une amélioration possible est d'allier le a-Si:H dopé p avec du carbone. Le a-SiC:H a en effet un gap de mobilité légèrement supérieur (environ 2 eV), ce qui permet de transmettre davantage de photons vers la couche intrinsèque ; par ailleurs, il forme, au niveau de son hétérojonction avec le a-Si:H, une barrière de potentiel qui limite la rétrodiffusion des électrons dans la couche p , et par conséquent les pertes par recombinaison. Pour ces raisons, cet alliage est souvent utilisé en guise de couche p dans les cellules photovoltaïques à base de a-Si:H [33].

1.1.3.4 Coefficient d'absorption élevé

A la différence de son homologue cristallin, le silicium amorphe a un gap direct. Ceci est dû à l'absence de périodicité dans les matériaux amorphes : le vecteur d'onde n'est plus un paramètre caractéristique des fonctions d'onde ; ainsi, la règle de sélection liée au vecteur d'onde est levée, et l'échange simultané d'un phonon pour absorber un photon et exciter un électron n'est plus nécessaire, ce qui rend l'absorption plus facile. La Figure 1.10 montre que le coefficient d'absorption du silicium amorphe hydrogéné est bien plus élevé que celui du silicium dans la plage spectrale 400-650 nm, la plus importante pour le

solaire photovoltaïque.

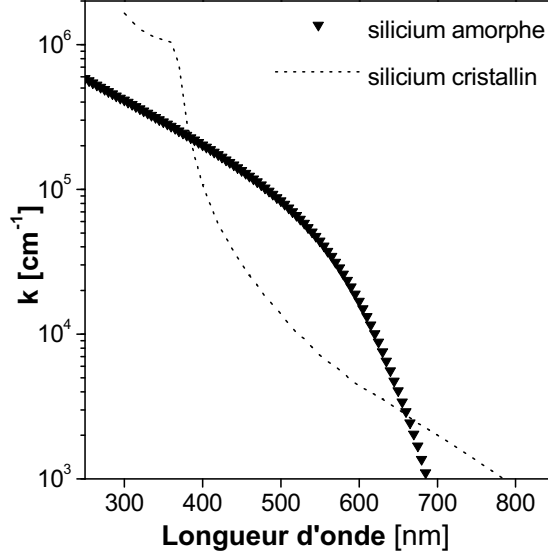


FIGURE 1.10 – Coefficient d'absorption du a-Si:H déposé au laboratoire, comparé à celui du silicium cristallin (base Palik).

Un coefficient d'absorption égal à 10^5 cm^{-1} signifie que 63% de la lumière est absorbée après la traversée de 100 nm de matériau. Le silicium amorphe étant un matériau recombinant et très mauvais conducteur, son épaisseur doit être limitée à quelques centaines de nm [18]. Le fort coefficient d'absorption du a-Si:H en fait un matériau intéressant pour le solaire en couche mince : les rendements stabilisés obtenus approchent, voire atteignent aujourd'hui 10% [34, 20]. Nous verrons que pour améliorer l'absorption des longueurs d'onde comprises entre 500 et 700 nm, moins bien absorbées, les cellules sont généralement texturées de manière à faire diffuser la lumière incidente aux plus grands angles possibles.

1.1.3.5 Architecture générale

Nous avons montré que le silicium amorphe hydrogéné est un absorbeur intéressant pour réaliser des cellules solaires photovoltaïques. Pour pouvoir exploiter le courant photogénéré par un absorbeur, il faut inclure ce dernier entre deux électrodes, dont l'une au moins (celle située à l'avant de la cellule) est transparente. Par exemple, dans une structure tandem, la cellule à grand gap comporte deux électrodes transparentes, tandis

que la cellule arrière n'en possède qu'une. Une structure classique de cellule a-Si:H est représentée sur la Figure 1.11. L'électrode transparente située à l'avant de l'empilement doit posséder les propriétés suivantes :

- Transmettre (c'est-à-dire ne pas absorber ni réfléchir) la lumière convertible par l'absorbeur : 350-650 nm pour le silicium amorphe, 350-1100 pour le silicium cristallin ou les cellules tandem a-Si:H – silicium microcristallin.
- Avoir une conductivité suffisamment élevée pour ne pas provoquer de pertes majeures par effet Joule ;
- Supporter les procédés utilisés pour les dépôts consécutifs ;
- Former un contact ohmique avec l'absorbeur : ce dernier point fera l'objet d'une présentation détaillée en 1.3.1.

Le rôle de l'électrode transparente arrière est d'éviter la diffusion de métal dans le silicium amorphe et d'éviter qu'un noeud optique⁵ se trouve dans l'absorbeur.

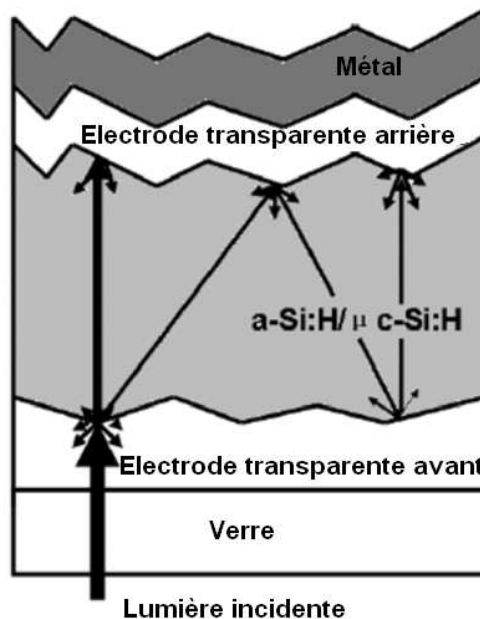


FIGURE 1.11 – Structure d'une cellule solaire photovoltaïque a-Si:H

Nous avons souligné en introduction la difficulté de trouver des matériaux à même de réunir les deux premières propriétés, à savoir la transparence et la conductivité. Ce compromis est cependant possible, comme nous allons le voir à présent.

5. Le champ électrique s'annule dans un conducteur électrique.

1.1.4 L'électrode transparente : résolution du compromis transparence / conductivité

Une électrode est généralement faite en métal opaque. Une solution pour fabriquer un matériau transparent est de déposer en guise d'électrode non pas une couche pleine de métal, mais une grille. Celle-ci assure une répartition (ou une collecte) du courant sur toute la surface du dispositif tout en conservant une part de transparence. Les mailles du réseau doivent être suffisamment larges et serrées afin que la conduction latérale dans les matériaux sous-jacents permette au courant de circuler sur l'ensemble de la surface englobée. [35]. Ces grilles peuvent être obtenues par lithographie ou par impression (approche *top-down*), mais elles sont coûteuses et difficiles à réaliser sur de grandes surfaces. Un autre moyen de réaliser un maillage métallique serrée est d'utiliser des nanofils conducteurs (approche *bottom-up*). La synthèse par voie liquide de nanofils d'argent est désormais connue ; des méthodes permettant l'utilisation d'autres métaux, voire de nanotubes de carbone, sont en voie d'exploration [36, 10]. Ces matériaux sont souples et permettent un arbitrage entre transparence et conductivité selon l'application visée (Figure 1.12). L'insertion de telles électrodes dans les systèmes pose néanmoins encore problème car elles causent souvent des court-circuits et altèrent la stabilité dans le temps des dispositifs [37].

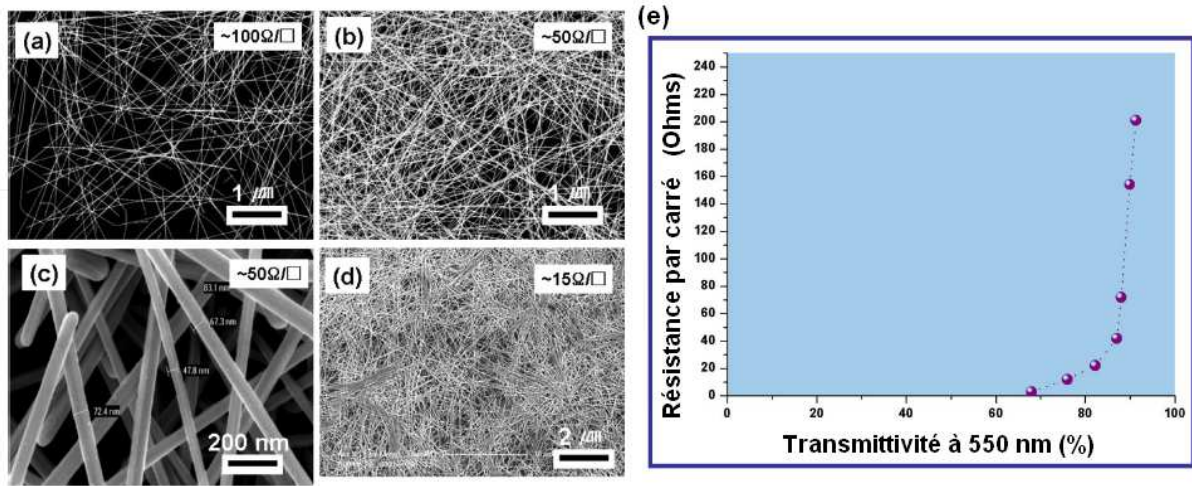


FIGURE 1.12 – Réseau de nanofils d'argent de différentes densités (a-d) et relation transmittance-résistance pour ce type d'électrodes (e). (d'après [35])

Une alternative intéressante, objet de nombreuses études, est le graphène, qui se présente comme une monocouche d'atomes de carbone assemblés en hexagones. Cette géométrie particulière confère en théorie des propriétés exceptionnelles à ce matériau, notamment une mobilité électronique très élevée (jusqu'à $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) qui permet d'atteindre des résistances relativement faibles même pour une monocouche transparente à 97% jusqu'au proche infrarouge [38, 39] et flexible [40]. La synthèse de ce matériau n'est pas encore par-

faitement maîtrisée et plusieurs voies sont explorées (roll-to-roll, réduction d’une couche mince d’oxyde) [41, 42].

Tous ces matériaux restent difficiles intégrer dans les technologies du marché qui exigent la plus grande fiabilité. Les matériaux de loin les plus utilisés dans les dispositifs actuels sont les oxydes transparents conducteurs, qui permettent d’allier intrinsèquement transparence et conductivité.

1.2 Des oxydes métalliques dopés pour les électrodes transparentes

Les oxydes métalliques sont généralement des isolants ou des semiconducteurs à large bande interdite. Les photons absorbés par un semiconducteur sont ceux dont l’énergie est supérieure à l’énergie de gap ; pour être qualifié de transparent, un matériau doit transmettre la lumière visible, donc posséder un gap supérieur à 3,1 eV [14]⁶. Or, avec un gap aussi élevé, très peu de porteurs sont thermiquement excités de la bande de valence vers la bande de conduction : la conductivité intrinsèque est très médiocre. La solution pour obtenir une conductivité suffisante tout en maintenant la transparence, donc obtenir un *oxyde transparent et conducteur*, ou TCO (d’après l’anglais Transparent Conductive Oxyde), est de recourir au dopage.

Pour être un potentiel TCO, un oxyde métallique doit pouvoir accepter un très fort dopage. Pour un dopage de type n , les oxydes à l’affinité électronique relativement élevée sont les meilleurs candidats, tandis que pour un dopage de type p , on préférera une affinité électronique faible. L’expérience montre qu’il est très difficile d’obtenir un dopage p élevé dans les oxydes métalliques, parce que ceux-ci ont généralement une affinité électronique élevée, et que les quelques candidats potentiels (comme CuAlO_2) supportent mal le fort dopage : des défauts induits par le dopage sont nombreux et jouent le rôle de “tueurs de dopants”. Le dopage des TCO est donc généralement de type n [43, 14]. Pour obtenir un matériau très conducteur, il faut appliquer un dopage très fort à l’oxyde métallique,

6. Pour les applications solaires, il faudrait idéalement que l’électrode transmette le rayonnement jusqu’à 300 nm, soit un gap d’environ 4 eV, mais la fraction de la puissance totale correspondant aux photons entre 3 et 4 eV est très faible, si bien que des oxydes ayant un gap de l’ordre de 3 eV conviennent pour ces applications.

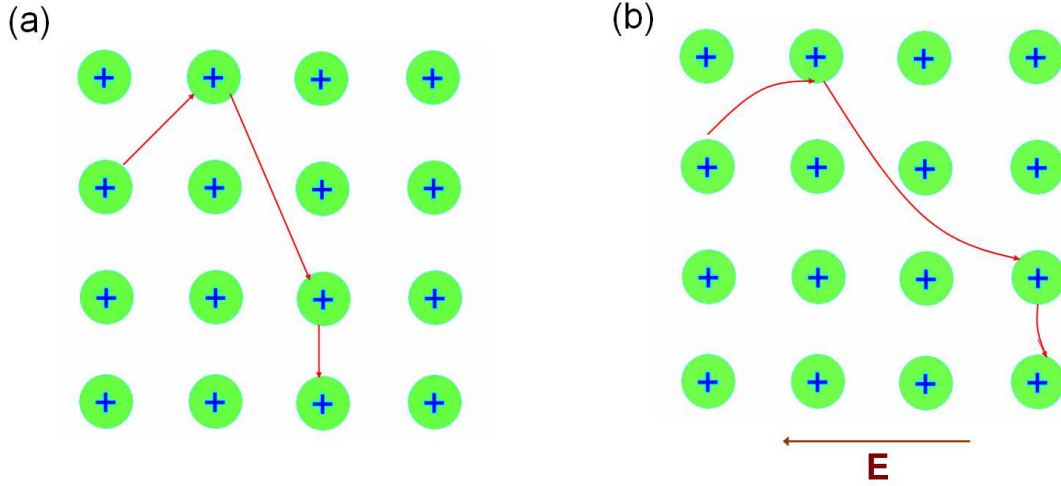


FIGURE 1.13 – Mouvements aléatoires d'un électron (a) en l'absence de champ électrique : trajectoires droites ; (b) en présence de champ électrique : trajectoires accélérées paraboliques. Les disques représentent des centres de diffusion et non pas le réseau cristallin lui-même (celui-ci étant le support même de la conduction).

de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} . Dans ce cas, le niveau de Fermi n'est plus situé dans la bande interdite, mais dans la bande de conduction : on parle de semiconducteur *dégénéré*. Il existe des limites à l'augmentation du taux de dopage d'un TCO. Pour en comprendre la nature, il nous faut préciser les mécanismes du transport électronique dans les TCO.

1.2.1 Propriétés optoélectriques des TCO

1.2.1.1 Densité de porteurs et mobilité

Pour bien conduire le courant électrique, un matériau doit comporter en son sein une forte concentration de porteurs de charge et ces porteurs doivent pouvoir se déplacer facilement sous l'action d'un champ électrique extérieur, c'est-à-dire *être mobiles*. Au sein du cristal, les mouvements des électrons sont entravés par des événements diffusants de divers types. Ceux-ci ont pour effet d'interrompre le vol des électrons et de limiter leur temps de libre parcours moyen τ , durée moyenne durant laquelle ceux-ci peuvent être accélérés par un champ électrique (illustration simplifiée sur la Figure 1.13). Ces événements diffusants sont principalement des collisions avec des défauts du réseau cristallin, avec des impuretés ionisées (dopants) ou des interactions avec les vibrations du réseau (phonons).

On définit la mobilité électronique μ comme le rapport (en valeur absolue) entre la

vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$ des électrons et l'amplitude du champ électrique extérieur \vec{E} :

$$\langle \vec{v} \rangle = -\mu \vec{E} \quad (1.2)$$

Si l'on considère qu'après chaque collision, la vitesse des électrons est totalement aléatoire, il est aisé de montrer que la vitesse moyenne est directement proportionnelle au temps de libre parcours moyen τ :

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m_*} \vec{E} \quad (1.3)$$

On obtient ainsi l'expression

$$\mu = \frac{e\tau}{m_*} \quad (1.4)$$

qui relie la mobilité au temps de parcours moyen. La masse utilisée m_* est la masse effective des électrons de la bande de conduction. Cette grandeur est issue de la relation de dispersion reliant l'énergie E d'un électron de la bande de conduction à son impulsion \vec{k} :

$$\frac{1}{m_*} = \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (1.5)$$

La masse effective peut donc dépendre du niveau de remplissage de la bande de conduction si celle-ci n'est pas parabolique, c'est-à-dire que la dépendance de l'énergie des électrons n'est pas quadratique par rapport à l'impulsion[15] (ce point sera développé dans le prochain chapitre).

Par ailleurs, on peut écrire de deux manières la densité de courant \vec{j} : en considérant le courant comme un flux de charges de densité N_e avec l'expression

$$\vec{j} = N_e e \langle \vec{v} \rangle \quad , \quad (1.6)$$

ou bien en écrivant la loi d'Ohm sous sa forme locale :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1.7)$$

De ces deux expressions on peut tirer la valeur de la conductivité σ et de la résistivité ρ :

$$\sigma = N_e \mu e \quad (1.8)$$

$$\rho = \frac{1}{N_e \mu e} \quad (1.9)$$

On trouve ainsi, conformément à l'intuition, que la conductivité est proportionnelle à la fois à la densité de porteurs et à leur mobilité.

1.2.1.2 Dopage optimal

Il existe une limite à ne pas dépasser pour le dopage d'un TCO, car une trop grande densité de porteurs est préjudiciable à la transparence. En effet, les électrons de la bande de conduction ne laissent passer la lumière qu'à des fréquences supérieures à leur *fréquence plasma* (ce point sera développé dans le chapitre 3); or cette fréquence croît avec la concentration des électrons. Si celle-ci devient trop élevée, la transmission des longueurs d'ondes dans le domaine rouge du visible et le proche infrarouge est entravée (Figure 1.14), si bien qu'il existe, selon l'application visée, une densité de porteurs maximale à ne pas dépasser. Pour le solaire photovoltaïque à base de silicium cristallin ($E_g = 1,12$ eV) par exemple, la transmission doit être assurée jusqu'à 1100 nm, ce qui correspond à une densité de porteurs de l'ordre de $5\text{-}7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

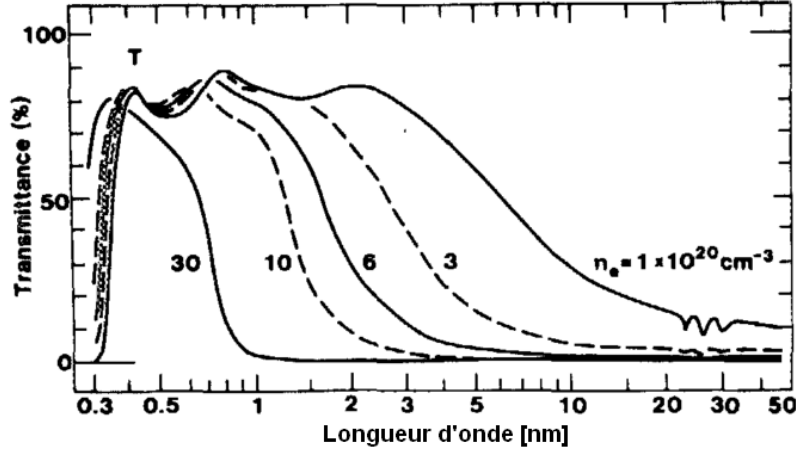


FIGURE 1.14 – Évolution théorique du spectre de transmittance de films de 200 nm d'épaisseur d'ITO suivant la densité de porteurs de charge (d'après [44])

Pour améliorer la conductivité des TCO sans compromettre leur transparence, il faut donc plutôt essayer d'accroître la mobilité électronique. Or, celle-ci est limitée par différents phénomènes (Figure 1.15), dont les contributions se combinent selon la loi de Matthiessen [45] :

$$\frac{1}{\mu} = \sum \frac{1}{\mu_i} \quad , \quad (1.10)$$

qui montre que chaque phénomène supplémentaire ne peut que faire diminuer la mobilité⁷.

Ainsi, la mobilité des porteurs n'est pas un paramètre indépendant de la densité de

7. S'il s'agissait d'une moyenne harmonique, il faudrait que le numérateur dans le membre de gauche soit égal au nombre de termes sommés : dans ce cas seulement, l'ajout d'un terme très faible à droite pourrait faire augmenter μ .

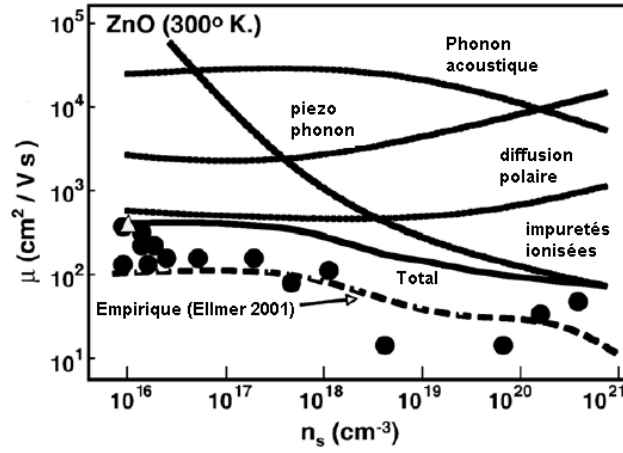


FIGURE 1.15 – (a) Contribution de différents mécanismes à la limitation de la mobilité et mobilité totale résultante (inférieure à toutes les autres). Les mobilités obtenues expérimentalement s’alignent sur une courbe beaucoup plus basse que celle du maximum théorique (pointillés) (d’après [43])

porteurs et du dopage : plus le dopage est important, plus il existe de centres ionisés dans le matériau, causant des collisions plus fréquentes et, par là, une mobilité réduite. Il existe donc une limite inférieure absolue à la résistivité d’un TCO d’environ $4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour un dopage de l’ordre de 10^{21} cm^{-3} [14]. En pratique, il y a un écart notable entre cette mobilité théorique maximale et les valeurs expérimentales : une résistivité de quelques $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ est déjà considérée comme satisfaisante pour un TCO et le record se situe autour de $7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [46, 47].

1.2.1.3 Qualification et choix d’un TCO : facteur de mérite

Le mérite d’une électrode transparente est de transmettre la lumière et de conduire le courant :

- La grandeur la plus pertinente pour qualifier la *résistance* d’une couche mince dans sa globalité n’est pas la résistivité, mais la *résistance par carré*⁸, notée R_{\square} : il s’agit de la résistance d’une portion carrée de taille quelconque de cette couche mince parcourue par une nappe homogène de courant entre deux arêtes opposées, comme le montre la Figure 1.16. Si le matériau possède une résistivité ρ et que la couche est d’épaisseur d , la résistance d’un carré de côté L vaut :

$$R_{\square} = \rho \frac{L}{d \cdot L} = \frac{\rho}{d} \quad , \quad (1.11)$$

8. Souvent raccourci en “résistance carrée”

homogène à une résistance ne dépendant pas de la taille du carré. Cette grandeur qualifie le transport transversal dans la couche, et non pas le transport à travers la couche.

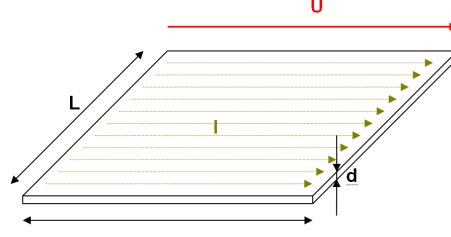


FIGURE 1.16 – Couche mince parcourue par un courant et résistance carrée

- Du point de vue optique, il y a deux manières d'exprimer qu'une électrode transparente est performante : elle transmet beaucoup ou bien elle absorbe peu. On utilisera donc comme critère la transmittivité T ou l'absorptivité A . On moyenne la valeur de T ou de A sur le domaine de longueur d'onde d'intérêt avec ou sans pondération par un spectre d'intérêt (spectre solaire ou courbe d'efficacité quantique par exemple) afin d'obtenir une seule grandeur sans dimension.

A partir de ces deux éléments, on peut fabriquer différents indicateurs de la performance d'une électrode transparente appelés facteurs de mérite. Les plus simples et les plus utilisés sont [48, 45, 49] :

$$f_1 = T^{10}/R_{\square} \quad (1.12)$$

et

$$f_2 = -\frac{1}{R_{\square} \ln(1 - A)} \quad (1.13)$$

Ces expressions du facteur de mérite visent à équilibrer le poids de la transparence et de la conduction, par rapport à une formulation plus simple comme $f = 1/\alpha\rho$ [50], où α est le coefficient d'absorption et ρ la conductivité. En effet, la conductivité varie sur plusieurs ordres de grandeur alors que le coefficient de transmission moyen, par exemple, varie entre 0,7 et 1 : une prise en compte indifférenciée des deux paramètres favoriserait systématiquement l'électrode la plus conductrice.

1.2.1.4 Propriétés de diffusion de la lumière

Dans des cellules photovoltaïques en couches minces, l'un des enjeux est d'arriver à absorber toute la lumière convertible sur une très faible épaisseur. Pour y parvenir, l'utilisation de matériaux très absorbants comme le silicium amorphe n'est pas toujours

suffisante, notamment pour les longueurs d'onde correspondant à des photons d'énergie peu supérieure au gap (gamme 500–650 nm dans le silicium amorphe). Une manière d'accroître l'absorption totale sans changer le matériau est de recourir à la texturation des cellules. Les surfaces rugueuses ont en effet la capacité de diffuser la lumière, c'est-à-dire de découper une onde plane en fragments d'onde dont la direction de propagation a changé. Un photon diffusé d'un angle θ voit son chemin optique allongé d'un facteur $1/\cos(\theta)$, si bien qu'une couche d'épaisseur d sera perçue comme une couche d'épaisseur $d/\cos(\theta)$, et gagnera d'autant en probabilité d'être absorbé.

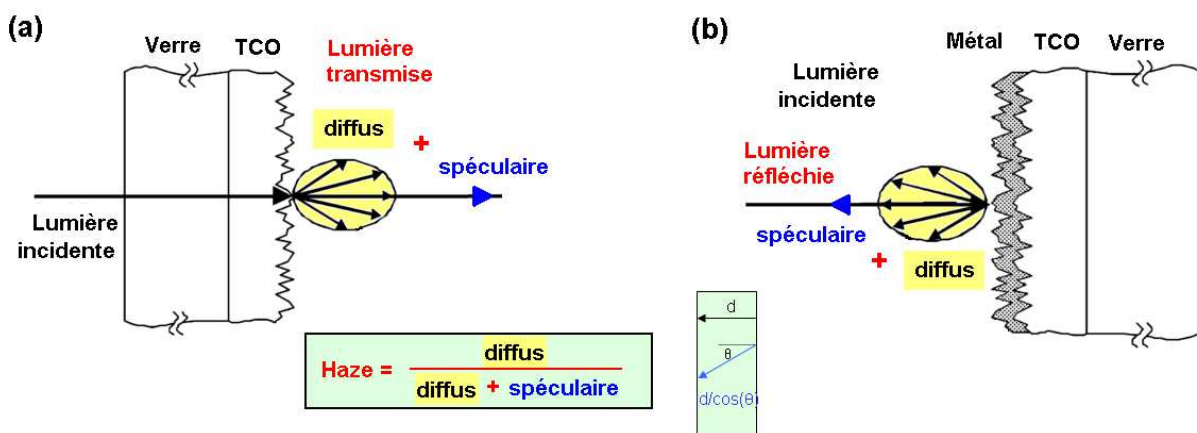


FIGURE 1.17 – Part du rayonnement diffusé (haze parameter) (a) en transmission (b) en réflexion (d'après [51])

Pour qualifier la faculté d'un matériau à diffuser la lumière, que ce soit en transmission ou en réflexion, on mentionne souvent un indicateur appelé en anglais *haze factor* ou bien *haze parameter*⁹. Celui-ci est égal à la part de rayonnement diffusée par une surface, par opposition à la part non diffusée, dite spéculaire (Figure 1.17) ; sa valeur dépend en général de la longueur d'onde et des dimensions caractéristiques des rugosités de surface. Il est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre muni d'une sphère d'intégration pourvue d'un orifice dans le prolongement du faisceau, ce qui permet d'inclure ou non la part spéculaire dans l'intensité détectée. Ce paramètre présente en revanche le défaut de ne pas différencier la lumière déviée à de grands angles de celle faiblement déviée¹⁰ ; or, le gain potentiel en absorption dépend fortement de l'angle.

9. Mot à mot “paramètre de brouillard”, en lien avec l'aspect laiteux d'une surface diffusante

10. L'orifice a une largeur angulaire de 5° : est considérée comme diffusée la lumière qui est déviée d'un angle plus grand.

Lorsqu'une surface présente une structure régulière, elle peut capturer certaines longueurs d'onde dans des modes guidés [52]. Des texturations présentant un caractère aléatoire ont l'avantage d'être moins spectralement sélectives. L'intérêt de la texturation de cellules solaires photovoltaïques a été prouvé par simulation [53, 54, 55] et validé expérimentalement [56, 57] : le gain d'absorption se traduit directement par un gain au niveau du courant photogénéré. La rugosité de surface ne doit toutefois pas être excessive, car elle pourrait alors compromettre la qualité des couches supérieures et le bon fonctionnement de la jonction p-n.

Après cette description des principales propriétés générales des TCO, nous allons faire un tour d'horizon des principaux matériaux existants et positionner celui qui a été étudié dans cette thèse, le ZnO:Al (AZO).

1.2.2 L'oxyde de zinc parmi les TCO

1.2.2.1 L'ITO, le TCO dominant

Le TCO le plus utilisé à l'heure actuelle est l' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ou ITO pour Indium Tin Oxide, car c'est celui qui présente la meilleure combinaison conductivité/transparence, notamment en raison de sa forte mobilité électronique (jusqu'à $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Déposé par pulvérisation, ce semiconducteur à grand gap (3,7 eV) présente une résistivité d'environ $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ et une transparence dans le visible de 90% pour un niveau de dopage Sn/(Sn+In) à 10%[43, 9]. La résistivité a pu être abaissée jusqu'à $7,2 \cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ en employant une méthode de dépôt particulière par impulsion laser (Pulsed Laser Deposition), difficilement transposable aux grandes surfaces. Outre l'étain, de nombreux dopants ont été testés, et celui qui produit la meilleure mobilité électronique est le molybdène (IMO) ; cependant la transmission de l'IMO dans la gamme visible est inférieure à celle de l'ITO [58]. D'autres dopants ont été testés pour cet oxyde : W, Zr, Ti, Ga, Nb [45, 59], avec des propriétés satisfaisantes mais n'atteignant pas celles de l'ITO ni de l'IMO. Par ailleurs, changer de dopant ne résout pas le problème principal posé par la synthèse d'ITO en grandes quantités : la rareté de l'indium¹¹. Le prix de ce métal pourrait peser lourdement

11. Il est aussi rare dans la croûte terrestre que l'argent ; 70% de sa production sert à la fabrication d'ITO [60]

sur le coût des électrodes transparentes s'il subissait d'importantes hausses.

Outre sa fragilité mécanique, défaut partagé avec tous les oxydes polycristallins, l'ITO ne supporte pas l'exposition à des plasmas hydrogénés [61], ce qui est rédhibitoire pour envisager une utilisation en tant qu'électrode inférieure dans une cellule solaire à base de silicium amorphe hydrogéné. Par ailleurs, l'ITO est naturellement lisse et on ne parvient pas à texturer sa surface par des traitements chimiques. Bien qu'à ce jour, aucun TCO alternatif à l'ITO ne l'égale en termes de compromis transparence/conductivité sur la gamme visible, il existe des matériaux permettant de pallier en partie ces défauts.

Nous ne nous attarderons pas sur l'oxyde de cadmium, qui a attiré l'intérêt par sa résistivité¹² ($2,4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) et sa mobilité électronique ($609 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) records avec un dopage à l'étain [62]. La toxicité et la rareté du cadmium, ainsi que le gap trop faible pour le photovoltaïque, nous font exclure d'emblée cet oxyde. Une autre voie possible que nous ne développerons pas est celle des super-réseaux [63] qui permettent en théorie de séparer spatialement les zones de forte mobilité avec les zones sources de porteurs. L'élaboration d'un tel matériau composite exige la maîtrise de procédés de dépôt de couches très fines de haute qualité cristalline.

Les principaux oxydes pouvant prétendre remplacer l'ITO sont le SnO_2 et le ZnO . On peut comparer l'évolution des conductivités atteintes avec ces trois matériaux sur la Figure 1.18.

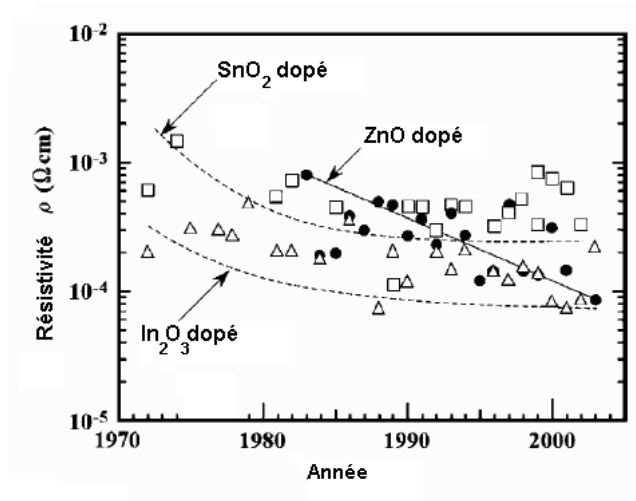


FIGURE 1.18 – Évolution de la conductivité des trois principaux TCO (d'après [9])

12. À Titre indicatif, la résistivité du métal le plus conducteur, l'argent, vaut environ $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$

1.2.2.2 L'oxyde d'étain, un TCO stable chimiquement et texturé

L'oxyde d'étain SnO_2 , un semiconducteur dont le gap direct vaut 3,6 eV, donne une fois dopé un TCO intéressant dont les performances électriques restent inférieures à celles de l'ITO, avec une résistivité de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [64, 9]. Le dopage du SnO_2 a été testé avec une vingtaine d'éléments ; les plus étudiés pour l'obtention d'un TCO sont Sb, F et Cl. Lors d'un dopage Sb, l'antimoine peut migrer en formant des macles chargées qui réduisent fortement la mobilité des porteurs [65]. En outre, le dopage à l'antimoine provoque une coloration bleu noirâtre de la couche mince [66] et réduit sa transparence comparativement à un dopage F. Contrairement au cas du dopage par l'antimoine, le dopage au fluor (ou chlore) crée des macles qui ne sont pas chargées électriquement et ne perturbent pas la continuité du réseau de l'étain, d'où un impact moindre sur la mobilité. En outre, le dopage par le chlore ou le fluor permet d'obtenir des couches plus transparentes que dans le cas d'un dopage Sb [66]. Il est possible d'obtenir des valeurs de résistance par carré inférieures à 10Ω , donc comparables à l'ITO, mais cela impose de déposer des couches plus épaisses (de l'ordre du μm contre 200 nm pour l'ITO), ce qui altère la transparence ; à l'inverse, une couche fine (200 nm) est aussi transparente qu'une électrode en ITO mais est plus résistive. L'oxyde d'étain est en revanche apprécié pour sa bonne stabilité thermique et chimique, sa bonne résistance mécanique et son faible coût associé à des éléments abondants et une méthode de dépôt qui permet de réaliser facilement de grandes surfaces, la pulvérisation pyrolytique. Il est relativement stable aux plasmas réducteurs utilisés lors du dépôt de a-Si:H, même si une réduction partielle de l'étain est observée pour les fortes expositions [67] ; de plus, il est naturellement rugueux, car l'extrémité des grains forme des pyramides à sa surface. Ceci lui confère d'intéressantes propriétés de diffusion de la lumière. Pour ces raisons, il est volontiers utilisé pour déposer des cellules photovoltaïques en couches minces sur substrats texturés (Figure 1.19).

Dans la recherche d'un TCO associant les propriétés optoélectroniques de l'ITO et les avantages du SnO_2 (stabilité chimique et texturation), le ZnO dopé à l'aluminium apparaît comme une solution intéressante.

1.2.2.3 Le ZnO : un TCO polyvalent

Semiconducteur à grand gap (3,37 eV), le ZnO présente naturellement une légère conductivité de type n due aux impuretés involontaires, notamment l'hydrogène, toujours présent sous forme d'eau résiduelle dans les chambres de dépôt [68]. Les principaux dopants

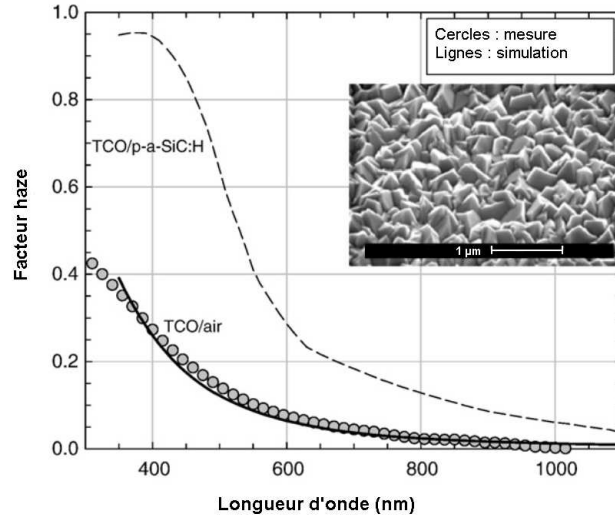


FIGURE 1.19 – La surface naturellement texturée du $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposé par pulvérisation pyrolytique (d'après [54])

n du ZnO sont les éléments de la colonne III (B, Al, Ga, et dans une moindre mesure In) ; l'hydrogène et le fluor [48], ainsi que des dopages plus inhabituels ont été tentés [69] (Y, Sc [13], terres rares) sans donner de meilleurs résultats.

Le gallium a un rayon atomique très proche des atomes qu'il substitue, d'où des mobilités élevées dans le ZnO:Ga , mais on ne peut pas atteindre des densités de porteurs très élevées avec ce dopant (plafond à 10^{20} cm^{-3}), alors que l'aluminium peut être introduit en très grande quantité (plusieurs pourcents) et fournir un dopage efficace (jusqu'à $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ porteurs) [68].

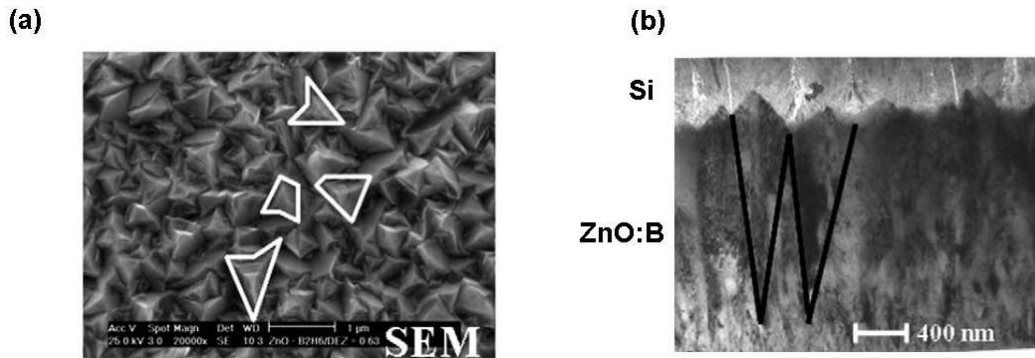


FIGURE 1.20 – Dépôt de ZnO:B réalisé par CVD à basse pression (a) photo au microscope électronique à balayage (b) photo au microscope électronique à transmission (d'après [70])

Le ZnO:B déposé par CVD basse pression (LPCVD) présente une surface rugueuse (Figure 1.20) comparable à celle du SnO_2 [70]. La mobilité est assez faible ($20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pour des niveaux de densité de porteurs modestes ($2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), ce qui limite la conduc-

tivité à des valeurs comparables au $\text{SnO}_2\text{:F}$. Une épaisseur importante (plus d'un micron) permet d'accentuer la rugosité de surface tout en diminuant la résistance série imputée à l'électrode.

C'est toutefois l'aluminium qui réalise le meilleur dopage dans le ZnO. Déposées par pulvérisation cathodique magnétron, les couches minces de ZnO:Al (AZO) présentent des performances électriques remarquables avec une résistivité atteignant $2\text{--}3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transparence dans le visible et le proche infrarouge de 85-90% [71, 72, 50, 73]. Tout comme le $\text{SnO}_2\text{:F}$ et à la différence de l'ITO, l'AZO ne contient que des éléments présents en grandes quantités dans la croûte terrestre. Même si ses performances optoélectroniques sont légèrement inférieures, l'AZO est un bon candidat au remplacement de l'ITO dans la perspective où l'indium viendrait à manquer. De plus, il n'est pas du tout dégradé par les plasmas hydrogénés, ce qui le rend compatible avec les procédés de dépôt de silicium amorphe hydrogéné. Diverses explications ont été avancées pour expliquer cette résistance particulière du ZnO à la réduction par l'hydrogène, par rapport à l'ITO et au SnO_2 : dans ces deux TCO, c'est la précipitation d'étain métallique qui est à l'origine d'une augmentation importante de l'absorption ; or, l'ion Zn^{2+} devrait lui aussi être réduit par l'hydrogène. Une possibilité évoquée [74] est que le zinc s'évapore au fur et à mesure de sa formation. D'autres auteurs montrent par des analyses SIMS que l'hydrogène est présent en bien plus grandes concentration dans le ZnO que dans le SnO_2 après exposition à un plasma hydrogéné [67]. Ceci suggère plutôt la formation d'une couche de passivation de Zn-H ou Zn-OH qui empêche une profonde pénétration de l'hydrogène et le déclenchement de la réaction de réduction du zinc.

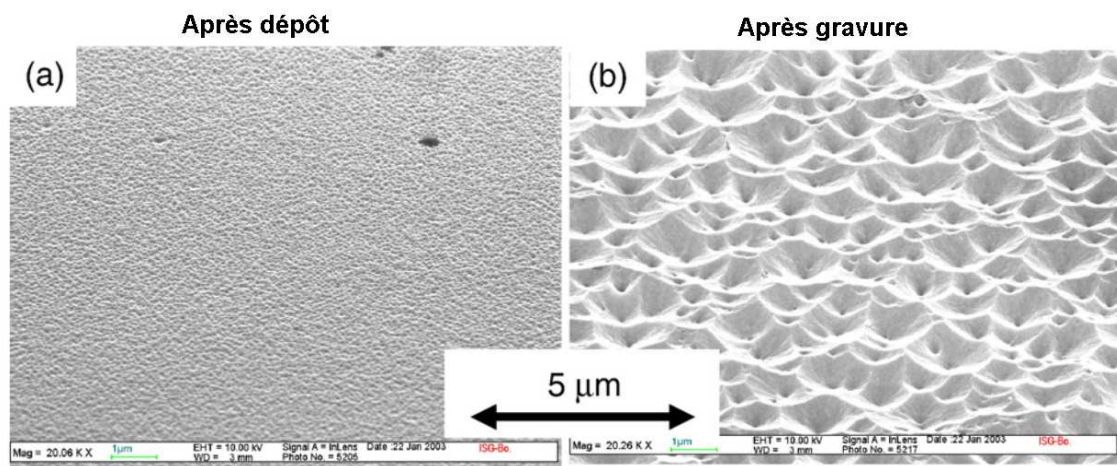


FIGURE 1.21 – Photos MEB d'une couche de ZnO:Al (a) avant gravure ; (b) après gravure par une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 % (d'après [67])

En ce qui concerne la rugosité de surface, l'AZO déposé par pulvérisation cathodique magnétron n'est pas naturellement texturé comme l'oxyde d'étain (Figure 1.21a). Toute-

fois, il est possible de texturer la surface du ZnO et donc de la rendre diffusante au moyen d'attaques acides. La Figure 1.21b montre un exemple de texturation de surface obtenue avec de l'acide chlorhydrique très dilué (0,5%), où la rugosité atteint plusieurs dizaines de nm. Les propriétés de diffusion du ZnO:Al gravé (haze factor) approchent celles des substrats de SnO₂:F Asahi, souvent cités comme référence ; les cellules a-Si:H déposées sur AZO gravé montrent une nette augmentation de leur efficacité quantique par rapport à celles déposées sur substrat lisse, notamment dans la gamme 500–650 nm [75].

Cette faculté à être gravé facilement traduit aussi une faiblesse du ZnO : son instabilité chimique. En effet, à la différence du SnO₂, qui est stable aux conditions atmosphériques (humidité, rayonnement UV, légère acidité) et peut être trouvé sous forme de cristaux natifs dans la nature, le ZnO doit être protégé du milieu extérieur pour ne pas être fortement détérioré (il n'existe pas dans la nature). L'encapsulation des modules permet de maintenir les propriétés du ZnO (et des autres couches) de manière à conserver des performances stables [67].

En résumé, le ZnO:Al se positionne comme un intéressant remplaçant de l'ITO à plusieurs titres :

- Il est compatible avec les plasmas hydrogénés, si bien qu'il peut servir d'électrode inférieure dans les cellules a-Si:H, où l'ITO est proscrit. S'il résiste mieux que le SnO₂ à la réduction par l'hydrogène, sa stabilité chimique en milieu atmosphérique est toutefois moindre et son vieillissement plus problématique ;
- Sa conductivité élevée permet de fabriquer des électrodes ne dépassant pas 10Ω□ de résistance avec une épaisseur modeste (quelques centaines de nm). Bien que ses performances opto-électroniques demeurent inférieures à celles de l'ITO, elles dépassent celles du SnO₂:F ;
- L'AZO n'est pas texturé naturellement comme le SnO₂, mais peut être rendu rugueux par des attaques chimiques, à la différence de l'ITO.
- L'AZO est le TCO le plus conducteur fabriqué sans indium ni métaux rares et/ou toxiques ; à ce titre, il pourrait être un remplaçant légitime de l'ITO si l'approvisionnement en indium venait à se tarir.

Abordons à présent un dernier aspect à prendre en compte lors de l'élaboration d'une électrode transparente pour les cellules photovoltaïques : les interfaces TCO–absorbeur.

1.3 Interfaces entre l'absorbeur et l'électrode

Le rôle de l'électrode transparente n'est pas seulement de transporter le courant et de transmettre la lumière : il faut également que celle-ci permette d'extraire les porteurs photogénérés dans l'absorbeur — a-Si:H dans les cellules solaires en couches minces qui nous intéressent.

1.3.1 Travail de sortie et barrières de potentiel

Le contact entre un TCO et le silicium amorphe hydrogéné forme ce qu'on appelle une *hétérojonction*, c'est-à-dire une jonction entre deux semiconducteurs différents, par opposition à une *homojonction*, réalisée à partir d'un même semiconducteur avec deux dopages différents. Il existe une grande variété de configurations possibles selon les valeurs de gap et d'affinité électronique des deux semiconducteurs réunis dans une hétérojonction [76]. La théorie d'Anderson identifie les paramètres principaux qui définissent les propriétés d'une hétérojonction. Le principe de base qui permet de comprendre qualitativement le transport au travers d'une hétérojonction est l'égalisation des niveaux de Fermi.

Pris séparément, chacun des matériaux en contact se trouve dans un équilibre électronique, avec un niveau de Fermi bien déterminé. Pour extraire du matériau un électron situé au niveau de Fermi, il faut dépenser une énergie dénommée *travail de sortie* et notée ϕ_s . Par “extraire” s'entend “porter” jusqu'à l'extérieur du matériau à une distance suffisante pour que l'électron n'interagisse plus avec sa charge image (la charge positive qu'il a laissée dans le matériau), mais à une distance petite devant les dimensions caractéristiques de l'échantillon¹³ ; l'énergie dans cette position est notée E_V (comme *vacuum*).

La valeur du travail de sortie résulte de trois composantes distinctes :

- L'interaction attractive des électrons avec le réseau d'ions positifs d'un réseau cristallin se traduit par un potentiel chimique négatif $\bar{\mu}$ par rapport au potentiel moyen dans le cristal. Il s'agit d'une contribution volumique, caractéristique de la chimie du matériau ;

13. Les travaux de sortie de différentes faces d'un même cristal peuvent être différents, d'où l'importance de ne pas considérer une position infinie ; le travail de sortie est un concept *local* [77]

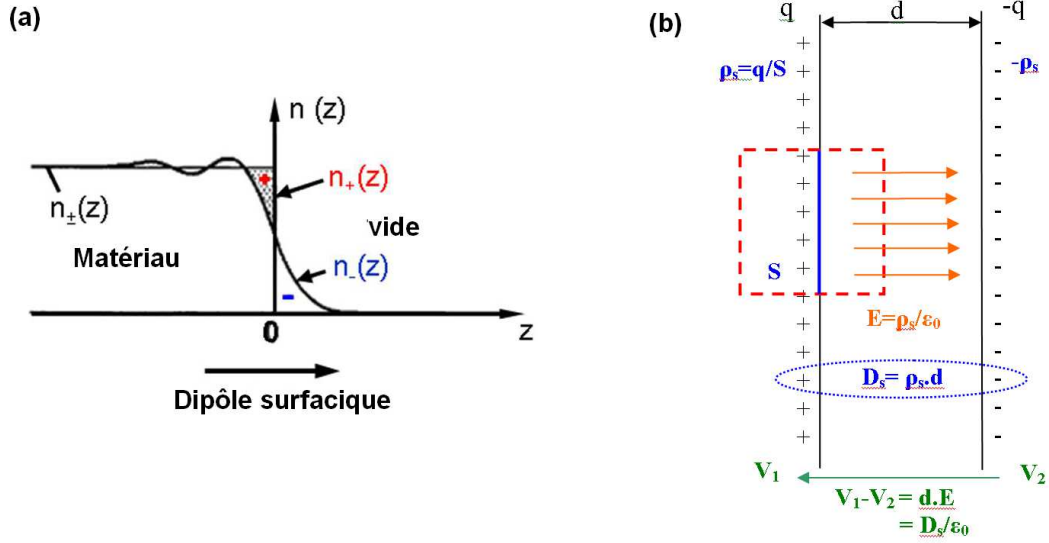


FIGURE 1.22 – (a) Formation d'un dipôle de surface par les électrons périphériques; $n(z)$ désigne la densité électronique (d'après [78]) (b) Lien quantitatif entre la densité surfacique de dipôle D_s et la différence de potentiel induite.

- Une autre partie est due au “débordement” des fonctions d'onde des électrons derrière la surface, qui crée un dipôle surfacique et, par conséquent, une différence de potentiel (Figure 1.22). L'orientation de ce dipôle fait que cette contribution surfacique au travail de sortie, notée W_s , est positive.
- Enfin, des espèces adsorbées en surface peuvent augmenter ou diminuer d'une valeur ψ la part surfacique du travail de sortie. Le signe de cette contribution dépend de la nature des espèces adsorbées : des espèces électropositives créent un dipôle de direction opposée à celui qui crée W_s , donc diminuent d'autant le travail de sortie ; à l'opposé, les espèces électronégatives adsorbées font augmenter le travail de sortie [79] (Figure 1.23)

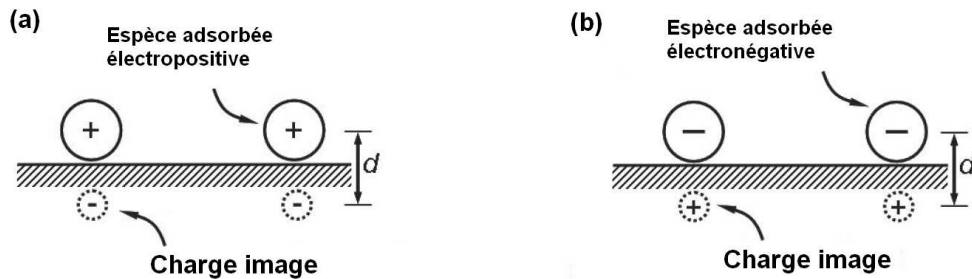


FIGURE 1.23 – (a) Dipôle surfacique induit par des espèces chimiques adsorbées électropositives (b) Dipôle surfacique induit par des espèces chimiques adsorbées électropositives

On a donc la relation suivante, illustrée par la Figure 1.24 :

$$\phi_s = W_s - \bar{\mu} \pm \psi \quad (1.14)$$

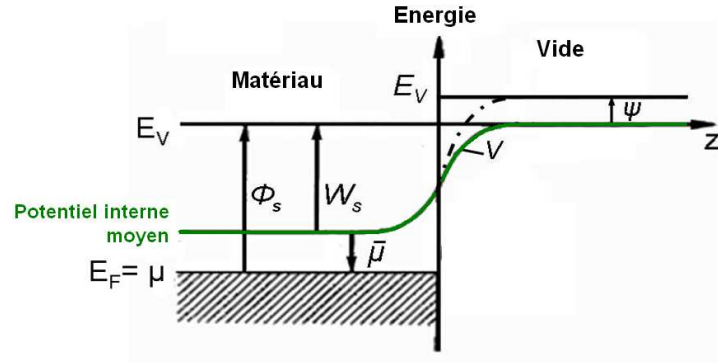


FIGURE 1.24 – Schéma mettant en évidence les composantes surfaciques et volumiques du travail de sortie (d'après [78]).

Lorsque deux matériaux de travaux de sortie différents sont mis en contact dans une hétérojonction, l'équilibre établi dans chacun des matériaux est perturbé, comme dans une jonction p-n. Le matériau au travail de sortie le plus élevé a tendance à attirer les électrons de l'autre matériau, créant une zone de charge d'espace et une migration locale des porteurs jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre électrostatique avec une courbure de bandes autour de l'interface. La courbure de bandes compense la différence initiale de travaux de sortie, de manière à équilibrer les niveaux de Fermi. Dans le cas d'une jonction TCO–a-Si:H, quatre cas de figure représentés sur la Figure 1.25 peuvent se produire, selon le type de dopage du silicium amorphe hydrogéné et les travaux de sortie relatifs :

- Lorsque l'a-Si:H est de type n (donc à faible travail de sortie, environ 4 eV), un TCO au travail de sortie inférieur crée une zone enrichie en électrons au voisinage de l'interface, tandis qu'un TCO au travail de sortie supérieur fait apparaître une zone désertée. On préférera donc utiliser un TCO à faible travail de sortie pour l'électrode côté n afin d'éviter de créer une barrière de potentiel ;
- Lorsque l'a-Si:H est de type p (donc à fort travail de sortie, environ 5,5), un TCO au travail de sortie inférieur fait apparaître une zone désertée, tandis qu'un TCO au travail de sortie supérieur crée une zone enrichie en trous près de l'électrode. On préférera donc, au contraire, un TCO à fort travail de sortie de ce côté-ci de la jonction p-n.

L'apparition de barrières de potentiel et de zones désertées dans les couches de silicium amorphe hydrogéné dopées, qui possèdent des densités de pièges très élevées, nuit à la migration des charges vers les électrodes et peut causer une augmentation de la recom-

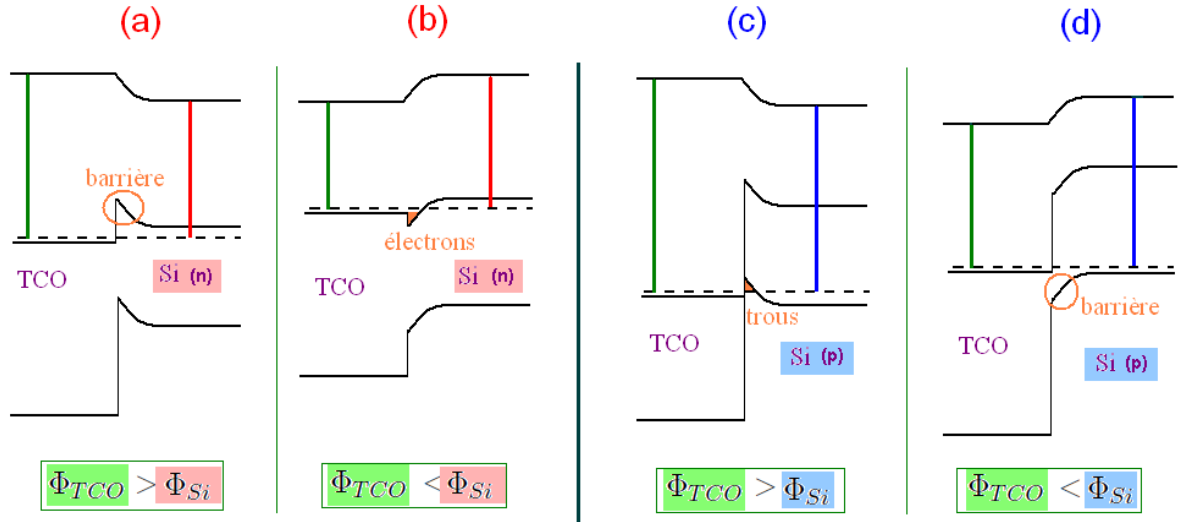


FIGURE 1.25 – Diagramme de bandes au contact TCO–silicium dans les quatre configurations possibles : a-Si:H (noté Si sur la figure) de type n avec un TCO (a) au travail de sortie supérieur (b) au travail de sortie inférieur ; a-Si:H de type p avec un TCO (c) au travail de sortie supérieur (d) au travail de sortie inférieur.

binisation des porteurs. Des simulations numériques permettent la résolution des équations de dérive-diffusion couplées aux équations électrostatiques, et montrent un impact très important du travail de sortie des électrodes sur les performances du dispositif [8] : si les barrières de potentiel entre le TCO et les couches de a-Si:H dopées sont trop importantes (supérieures à 500 meV), le rendement calculé est nul. En pratique, des cellules solaires a-Si:H peuvent fonctionner sans adaptation particulière de l'électrode, mais un gain sensible (de l'ordre de 10%) peut être obtenu si un soin particulier est porté à ajuster le travail de sortie des électrodes [80].

1.3.2 Mesure du travail de sortie

Le travail de sortie est une grandeur difficile à appréhender et à mesurer [77]. Plusieurs méthodes existent pour sa détermination :

- Mesures C(V) : il s'agit d'une méthode indirecte pour mesurer le travail de sortie. Le matériau étudié est déposé sur un substrat dont le travail de sortie est connu (par exemple du silicium dopé). A l'hétérojonction ainsi formée se forme une zone désertée en porteurs qui a un comportement capacitif. La largeur de cette zone peut être modifiée par l'application d'une tension à l'hétérojonction, ce qui crée une modification de la capacité selon une loi connue faisant intervenir la différence de travaux de sortie. La mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée permet

de remonter par régression à la différence de travaux de sortie entre le substrat et le matériau étudié.

- La méthode dite TLM (Transmission Line Method) sert à mesurer la résistance de contact entre deux matériaux au moyen de plots (ou barres) identiques disposés à différentes distances les uns des autres sur un substrat plus résistif que les plots. Une variation du travail de sortie ayant un impact sur le contact (barrière, zone désertée) entre les deux matériaux peut être détectée qualitativement au travers d'une modification de la résistance de contact.
- La spectrométrie photoélectronique UV (UPS) utilise un rayonnement monochromatique ultraviolet à 21,22 eV provenant d'un plasma d'hélium pour exciter les électrons proches de la surface¹⁴. Un détecteur mesure la distribution d'énergie cinétique des électrons photoémis. Lors de leur éjection de la surface, les électrons perdent une énergie égale au travail de sortie du matériau, si bien que l'énergie cinétique maximale mesurée donne par soustraction la valeur du travail de sortie. C'est la seule manière d'obtenir une valeur absolue du travail de sortie, et non pas une différence entre l'échantillon à mesurer et une référence.
- Enfin, la sonde de Kelvin permet de mesurer directement la différence de travaux de sortie entre une électrode connue et l'échantillon étudié. L'électrode est mise en oscillation devant la surface de l'échantillon, ce qui fait varier la capacité du circuit et crée un courant périodique. Ce courant s'annule lorsque la différence de potentiel entre l'électrode et l'échantillon est compensée exactement par l'application d'une tension continue additionnelle correspondant à la différence de travaux de sortie. On peut utiliser une pointe AFM en mode tapping en guise d'électrode oscillante (KPFM pour Kelvin Probe Force Microscopy).

C'est cette dernière technique de mesure que nous avons utilisée pour caractériser les matériaux synthétisés au cours de cette thèse. Le principe de fonctionnement détaillé du KPFM est donné en annexe F. Cette méthode ne permettant de mesurer que des *différences* de travaux de sortie entre le matériau étudié et une pointe AFM, il est impératif de procéder à un étalonnage rigoureux de la pointe avant toute mesure, car on utilise une nouvelle pointe à chaque campagne de mesure. Il est important également de se placer toujours dans les mêmes conditions atmosphériques ; pour cette raison, l'AFM et les échantillons sont placés dans une enceinte sous flux d'azote au moins une heure avant de commencer les mesures ; l'humidité relative résiduelle est alors inférieure à 2%. Le protocole de mesure utilise deux échantillons de référence en aluminium et ruthénium,

14. Il s'agit du même principe que l'XPS (voir annexe G), mais les électrons sondés ici sont ceux de la bande de valence, tandis que les rayons X excitent les électrons des niveaux profonds

conservés sous atmosphère sèche ; il est représenté sur la Figure 1.26 et consiste en cinq étapes :

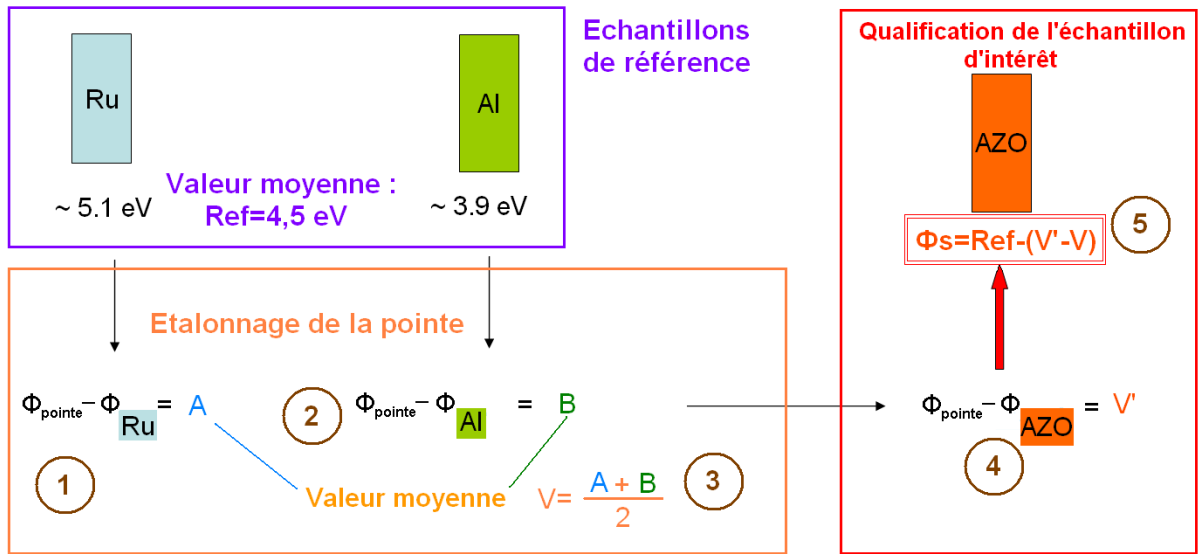


FIGURE 1.26 – Protocole de mesure du travail de sortie par KPFM.

1. Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et la référence en Al. On considère que le travail de sortie de l'Al vaut 3,9 eV (mesure UPS préalable) ;
2. Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et la référence en Ru. On considère que le travail de sortie du Ru vaut 5,1 eV (mesure UPS préalable) ;
3. La moyenne des deux valeurs obtenues correspond à la moyenne des deux références, soit 4,5 eV ;
4. Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon d'intérêt.
5. Calcul par soustraction de la valeur du travail de sortie de l'échantillon.

Présentons enfin brièvement quelques stratégies utilisées pour modifier le travail de sortie d'une surface en vue de sa meilleure intégration dans un dispositif.

1.3.3 Modulation du travail de sortie

Nous avons vu précédemment qu'il existait une composante volumique et une composante surfacique dans le travail de sortie. L'adaptation du travail de sortie pourra utiliser ces deux leviers.

1.3.3.1 Couches tampons et matériaux composites

Agir sur la composante volumique du travail de sortie revient à dire qu'on modifie la chimie du matériau. On peut dans une certaine mesure contrôler le travail de sortie en ajustant les conditions de dépôt, notamment, la concentration en gaz réactif [81, 49], mais l'amplitude de variation demeure assez faible (moins de 500 meV). Certains matériaux sont connus pour avoir un travail de sortie très élevé (jusqu'à 7 eV) comme certains oxydes de métaux de transition : MoO_3 [82], V_2O_5 [83], WO_3 [84]. D'autres auteurs utilisent des mélanges ternaires et quaternaires dans des proportions particulières pour obtenir des matériaux à fort travail de sortie. Des auteurs [85] affirment avoir mis au point des couches minces de stœchiométries particulières comme $\text{Ga}_{0,08}\text{In}_{1,28}\text{Sn}_{0,64}\text{O}_3$ ou $\text{Zn}_{0,45}\text{In}_{0,88}\text{Sn}_{0,66}\text{O}_3$ dont les travaux de sortie valent respectivement 5,4 eV et 6,1 eV, à comparer avec celui de l'ITO (4,7 eV) et de l'AZO (4,6 eV) ; Minami *et al.* [86] mentionnent une stœchiométrie plus simple, ZnSnO_3 , pour un travail de sortie égal à 5,3 eV.

De manière générale, ces matériaux n'ont pas souvent des propriétés opto-électroniques permettant de fabriquer des électrodes transparentes. À défaut de pouvoir utiliser un matériau à fort travail de sortie comme électrode, on peut en réaliser un dépôt fin (quelques nanomètres) entre l'électrode et la couche active, autrement dit une *couche tampon* ; cette couche ne doit pas être trop absorbante. Du point de vue électrique, la couche tampon, parcourue dans le sens de l'épaisseur, est perçue comme une résistance en série supplémentaire. Il convient donc d'utiliser un matériau raisonnablement conducteur ; le matériau choisi n'a cependant pas besoin d'être un *excellent* conducteur en raison de la faible épaisseur de la couche, qui ne sert pas au transport latéral des charges (cette fonction étant déjà remplie par le TCO).

On peut pousser plus loin l'idée de fonctionnaliser une électrode par une succession de couches, chacune remplissant une fonction donnée, en déposant des tricouches TCO_1 –métal– TCO_2 . La conduction est assurée par le métal, tandis que le contact avec les couches adjacentes est assuré par les deux TCO. La couche de métal doit avoir une épaisseur très précisément déterminée afin de permettre une transmission dite “extraordinaire” liée à des phénomènes plasmoniques [47]. Ce renforcement de la transmission malgré la présence d'une couche de métal, normalement plutôt absorbante, n'est possible que si la couche est à la fois rugueuse et continue, sans dépasser une épaisseur critique de l'ordre d'une dizaine de nanomètres et au-delà de laquelle l'absorption devient rédhibitoire. Les deux TCO situés de part et d'autre du métal peuvent être différents pour améliorer le contact avec les couches qui jouxtent chacun d'entre eux. Ce type d'électrodes a une résistance

aux contraintes plus élevée du fait de la présence d'une couche de métal ductile en leur centre, ce qui les rend attractives pour les applications sur support souple [14]. Cependant, elles rencontrent des problèmes de vieillissement liés à la migration et l'agglutination du métal dans la structure.

1.3.3.2 Monocouches dipolaires autoassemblées

Il est possible de modifier le travail de sortie d'un matériau par sa composante surfacique. La manière la plus directe de modifier le dipôle surfacique est de déposer une monocouche continue de molécules polaires. Celles-ci sont pourvues, d'une part, d'une fonction possédant une grande affinité pour la surface à traiter (par exemple les acides phosphoniques pour les TCO), qui permet un bon ancrage des molécules au substrat, et, d'autre part, d'un groupement au caractère électropositif ou électronégatif marqué (Figure 1.27) ; par exemple une extrémité très riche en halogènes [87] est très électronégative et induit une augmentation du travail de sortie comme expliqué en 1.3.1. Il est plus facile d'augmenter que de diminuer le travail de sortie par cette méthode, car il est plus facile de rassembler beaucoup d'halogènes en fin de chaîne que des alcalins. De telles couches sont appelées SAM (Self-Assembled Monolayer).

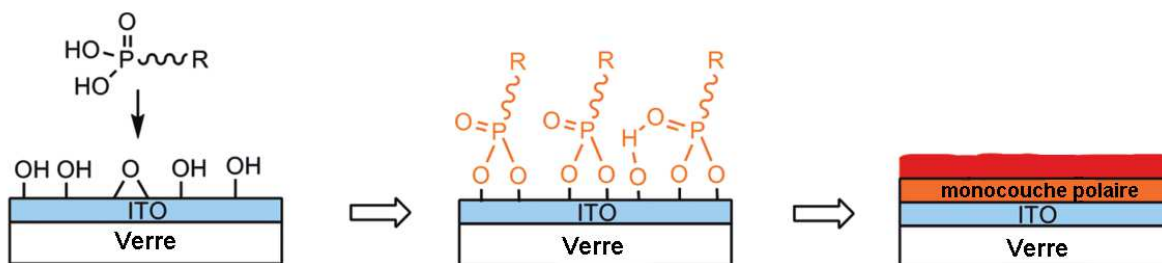


FIGURE 1.27 – Principe de synthèse d'une monocouche dipolaire autoassemblée sur de l'ITO (d'après [88])

Par ailleurs, des auteurs [89] ont mis en évidence un polymère neutre, le PEIE, dont une couche extrêmement fine (quelques nanomètres) permet d'abaisser le travail de sortie de n'importe quel matériau. Il ne s'agit pas d'une SAM à proprement parler car le PEIE n'a pas d'affinité particulière pour certaines espèces chimiques. Une électrode d'ITO recouverte de ce polymère possède un travail de sortie abaissé d'environ 1 eV par rapport à la même électrode sans PEIE et montre des capacités d'injection d'électrons supérieures. L'inconvénient des SAM comme du PEIE est leur incompatibilité avec les procédés inorganiques car ils sont détruits au-dessus de 150°C.

1.3.3.3 Traitement de la surface par plasma

Une autre manière d’agir sur le travail de sortie d’un matériau par l’intermédiaire de son dipôle de surface est d’appliquer un traitement physico-chimique à sa surface. Le passage à l’UV-ozone est couramment pratiqué sur l’ITO pour le nettoyer et augmenter légèrement son travail de sortie, et des plasmas oxydants ou réducteurs ont également montré une influence sur le travail de sortie [90]. Les plasmas oxydants font augmenter le travail de sortie, tandis que les plasmas réducteurs le font baisser. Ceci s’explique facilement en reprenant les schéma des Figures 1.23 et 1.22b : un plasma oxydant crée des espèces électronégatives (oxydées) en surface, d’où un dipôle surfacique orienté vers l’extérieur du matériau et une augmentation du potentiel interne ; le contraire le produit avec un plasma réducteur. Ce type de traitement n’est applicable qu’aux matériaux inorganiques car les plasmas détériorent les molécules organiques (notamment à cause du rayonnement ultraviolet qu’ils produisent). De l’argon est couramment rajouté dans le gaz de plasma pour son effet abrasif.

Résumé du chapitre

Les cellules solaires photovoltaïques permettent la production d’une électricité renouvelable ; elles se présentent comme des jonctions p-n planes pourvues de part et d’autres d’électrodes permettant la collecte des porteurs photogénérés. Dans un souci de durabilité, des remplaçants aux matériaux dominants sont recherchés. En effet, la production de silicium cristallisé est très énergivore, tandis que le matériau le plus utilisé pour les électrodes transparentes, l’ITO, contient un métal rare et coûteux, dont une possible pénurie pourrait compromettre le déploiement des panneaux solaires comme source d’énergie alternative.

Le silicium amorphe hydrogéné peut jouer le rôle d’absorbeur en couche mince grâce à son coefficient d’absorption élevé, et il permet la fabrication d’une jonction p-n malgré ses qualités électroniques médiocres. Il ne permet pas d’atteindre les rendements du silicium cristallin ou d’autres absorbeurs comme le CIGS, mais il ne pose aucun problème de disponibilité, et son élaboration est relativement aisée et peu coûteuse. L’absorption dans

la gamme spectrale 500–650 nm est toutefois insuffisante ; elle peut être renforcée par piégeage optique au moyen d'électrodes texturées. Un autre moyen de mieux exploiter les photons de cette gamme est d'utiliser des tandems a-Si:H / μ Si:H.

Plusieurs oxydes métalliques dopés au gap suffisamment élevé sont transparents et conducteurs, et l'ITO est celui qui offre les meilleures propriétés optoélectroniques. Cependant, ses propriétés sont dégradées par les plasmas hydrogénés utilisés pour la synthèse du a-Si:H, ce qui rend son utilisation impossible dans les cellules solaires photovoltaïques a-Si:H. Deux autres TCO offrent d'intéressantes propriétés : le SnO₂ et le ZnO. L'oxyde d'étain est naturellement texturé et permet un bon piégeage optique. La conductivité du ZnO:Al est plus élevée que celle du SnO₂:F, et sa stabilité au plasma hydrogéné est meilleure. C'est donc ce TCO que nous étudierons en détail par la suite.

Les interfaces entre l'électrode et la couche active doivent faire l'objet d'une attention particulière afin d'éviter l'apparition de barrières de potentiel causant la perte de porteurs par recombinaison. Pour ce faire, il faut favoriser les matériaux à haut travail de sortie du côté p et à bas travail de sortie du côté n. Plusieurs moyens existent pour moduler le travail de sortie d'un matériau : couches tampons, monocouches autoassemblées, plasmas appliqués à la surface.

Dans le chapitre suivant, nous exposerons les techniques d'élaboration et de caractérisation de couches minces d'AZO et présenterons une brève étude comparative mettant en évidence les paramètres importants pour le dépôt de ces couches.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO:Al

2.1 Élaboration de films par pulvérisation cathodique magnétron

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapour Deposition) constituent un ensemble de techniques de synthèse de couches minces métalliques ou céramiques. Ces techniques sont utilisées à grande échelle dans de nombreux domaines tels que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimiques ou encore l'aéronautique car elles permettent de fabriquer une grande variété de matériaux.

Les couches sont réalisées sous atmosphère raréfiée (pression inférieure à 0,1 mbar) suivant trois étapes :

- Création d'une vapeur à partir d'une cible ;
- Transport de la vapeur dans le réacteur
- Condensation de la vapeur à la surface d'un substrat à revêtir.

Pour ce faire, le réacteur comporte les éléments suivants, représentés sur la Figure 2.1 :

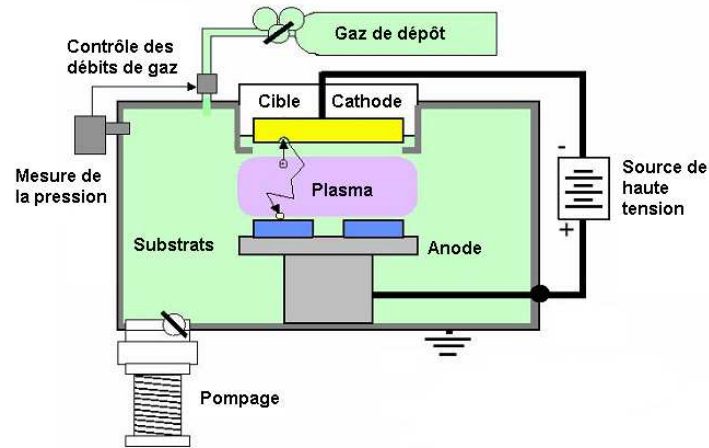


FIGURE 2.1 – Principe général du dépôt par pulvérisation

- Une chambre à vide secondaire : un vide poussé est obtenu par la combinaison d'au minimum deux pompes. Une première pompe, dite primaire, est dévolue à un pompage grossier jusqu'à des pressions de l'ordre du dixième de millibar ; la seconde pompe, généralement une pompe turbo ou une pompe cryogénique, est capable d'abaisser la pression du vide primaire jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-7} mbar. Ce pompage poussé permet de limiter l'incorporation d'impuretés atmosphériques dans le dépôt ;
- Une source de vapeur ;
- Un porte substrat isolé électriquement du reste de l'installation ;
- Des débitmètres et des jauges de pression pour contrôler l'atmosphère du dépôt ;
- Des générateurs électriques, nécessaires à la création de décharges électriques et à l'éventuelle polarisation des substrats [91].

Dans le cadre de cette thèse, la forme de PVD utilisée pour le dépôt de TCO est la pulvérisation cathodique magnétron, que nous allons à présent détailler.

2.1.1 Mécanismes de base

2.1.1.1 Pulvérisation

La pulvérisation repose sur un effet d'abrasion par des ions d'argon accélérés. Une cible est fixée à une cathode qui reçoit une polarisation négative de l'ordre de quelques centaines

à quelques milliers de Volts d'une électrode en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon à une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar. Ceci conduit à l'établissement d'une décharge électrique entre la cible et les parois du réacteur, qui jouent alors le rôle d'anode. Les ions d'argon créés par la décharge sont accélérés dans la gaine du plasma ; ils libèrent l'énergie acquise lors de leur impact à la surface de la cible, ce qui engendre plusieurs phénomènes au niveau de la cible : éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, implantation de l'ion incident, réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge, émission d'électrons qui entretiennent la décharge (voir Figure 2.2).

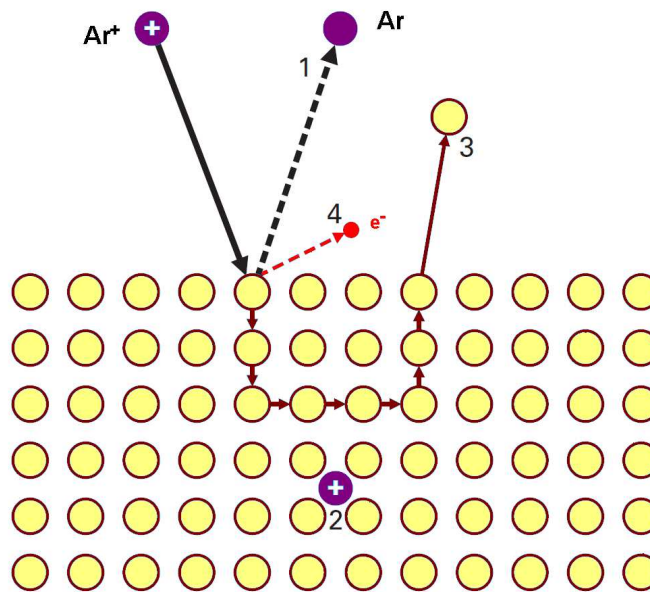


FIGURE 2.2 – Illustration schématique des principaux mécanismes survenant lors de l'interaction d'un ion énergétique et d'une surface : 1) Réflexion élastique de l'ion neutralisé 2) Implantation de l'ion 3) Pulvérisation, c'est-à-dire expulsion d'un atome de la surface 4) Émission électronique secondaire (d'après [91])

2.1.1.2 Énergie des ions pulvérisés

Les atomes éjectés de la surface de la cible possèdent une énergie moyenne de l'ordre de 5 à 10 eV. Lors de leur trajet entre la cible et le substrat, les atomes pulvérisés subissent des collisions avec les atomes d'argon, au cours desquelles ils sont susceptibles de transférer une partie de leur énergie cinétique. Le nombre de collisions est proportionnel à la distance parcourue par l'atome pulvérisé et à la pression de travail. Pour une décharge d'argon à 10^{-2} mbar, le libre parcours moyen des atomes pulvérisés, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux collisions successives avec des atomes d'argon, est d'environ 1 cm. La distance séparant la cible du substrat à revêtir étant usuellement de l'ordre d'une dizaine de centimètres, la majeure partie des atomes pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie

cinétique au cours des différentes collisions et atteignent le substrat à l'état thermalisé, c'est-à-dire avec une énergie cinétique de l'ordre de 0,1 eV.

2.1.1.3 Effet magnétron

Deux problèmes principaux résultent du procédé diode. D'une part, le faible taux d'ionisation de la décharge conduit à de faibles vitesses de dépôt ($< 0,1 \mu\text{m/h}$), et d'autre part, la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraîne la synthèse de revêtements poreux. Pour éviter ces deux inconvénients, on équipe généralement la cible d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que la cible, laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse, ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante [91].

Un plasma dense est alors généré à l'endroit de l'entrefer des aimants, ce qui conduit, malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt jusqu'à de $10 \mu\text{m/h}$. L'utilisation d'un magnétron conduit également à une diminution sensible de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de 10^{-3} mbar, ce qui favorise la synthèse de revêtements denses.

2.1.2 Dépôt d'oxydes métalliques en régime pulsé

De nombreux matériaux peuvent être déposés par pulvérisation magnétron, car le principe physique menant à l'arrachement des atomes et à la création de vapeur n'est pas spécifique à un type donné de matériaux. Cependant, pour des matériaux non-métalliques isolants thermiques et électriques, certains phénomènes sont à prendre en compte avec une attention particulière.

2.1.2.1 L'importance de la prépulvérisation

Avant de procéder au dépôt proprement dit, la cible est toujours prépulvérisée, c'est-à-dire que le processus est enclenché et lancé comme pour réaliser un dépôt, mais en

présence d'un cache entre la cible et le substrat. Une première fonction de cette étape est d'éliminer les impuretés qui peuvent s'être déposées durant la période d'inactivité du pulvérisateur. Ensuite, il est parfois nécessaire d'appliquer une surtension au départ afin d'enclencher le plasma ; durant cette phase, les paramètres de dépôt ne sont pas contrôlés : il faut donc attendre la stabilisation du système pour que le dépôt soit réalisé dans un régime stationnaire bien maîtrisé. Enfin et surtout, dans le cas de matériaux qui ne sont pas des corps purs comme les oxydes, la prépulvérisation sert à équilibrer la chimie du plasma par rapport à celle de la cible. En effet, tous les éléments présents dans la cible ne réagissent pas de la même manière aux collisions avec les atomes d'argon, et certains en sont plus facilement éjectés. Ceci conduit à un appauvrissement superficiel de la cible en ces éléments, jusqu'à ce que la composition de la vapeur soit égale à celle de la cible. La prépulvérisation est donc essentielle pour obtenir des dépôts à la stœchiométrie proche de celle de la cible.

2.1.2.2 Brasage des cibles et refroidissement

La plus grande partie de l'énergie des ions Ar^+ n'est pas convertie en énergie cinétique pour les atomes éjectés, mais en chaleur au niveau de la cible ; celle-ci doit donc être refroidie. On considère généralement qu'il n'est pas possible d'évacuer plus de $10\text{W}/\text{cm}^2$ de cible avec un système de circulation d'eau, soit 300W pour les cibles circulaires de 3 pouces (76,2 mm) que nous avons utilisées. Il faut pour cela que le contact entre la cible et le porte-cible soit le plus intime possible. On peut améliorer le transfert thermique en brasant la cible au porte-cible en cuivre à l'aide d'un métal à basse température de fusion comme l'indium (156 degrés Celsius).

Cependant, si la cible est constituée d'un matériau isolant, il se peut que la différence de température entre la face exposée au plasma et la face en contact avec le thermostat soit très importante. Ceci peut provoquer l'apparition de fentes, voire l'éclatement de la cible si celle-ci est fragile. Or, les cibles d'oxydes métalliques sont fabriquées à partir de poudres frittées, et sont par conséquent très cassantes. Il convient donc de limiter les puissances utilisées avec de telles cibles sous peine de les détériorer.

2.1.2.3 Apparition de décharges électriques

Durant le procédé de pulvérisation, la cible chargée négativement reçoit un flux important d'ions chargés positivement. Il s'établit donc un courant électrique entre le plasma et la cathode. Si la cible est faiblement conductrice, les charges peuvent être mal évacuées et leur accumulation peut alors causer des surtensions et, conséquence, l'apparition de décharges électriques. Ces décharges sont incontrôlées et sont préjudiciables à la bonne maîtrise du procédé ; de plus, elles libèrent brutalement de l'énergie et peuvent endommager la cible et le substrat.

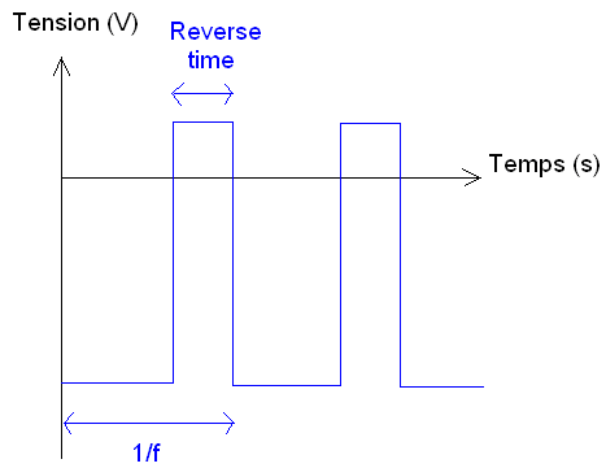


FIGURE 2.3 – Variation temporelle de la tension de la cathode en régime pulsé.

Il est pourtant possible de déposer des matériaux même très isolants, à condition d'évacuer les charges en inversant périodiquement la polarisation appliquée à la cible. Une première manière est d'utiliser une tension pulsée, telle que représentée sur la Figure 2.3. La pulvérisation a lieu pendant les phases négatives, si bien que celles-ci sont plus longues que les phases positives ; la valeur absolue de la tension positive est très inférieure à la tension négative (typiquement dix fois). La fréquence usuelle de ces impulsions est de l'ordre de 100 kHz et leur durée de l'ordre de la microseconde. Ce mode de fonctionnement est appelé *DC pulsé*.

Il est également possible d'utiliser un courant alternatif sinusoïdal dans le domaine des radiofréquences (13,6 ou 27,2 MHz¹). Le réglage des impédances est alors plus délicat et est réalisé soit manuellement à l'aide d'une capacité variable et d'un rhéostat, soit

1. Pour éviter des interférences avec les signaux radio, des fréquences bien précises sont consacrées aux équipements industriels.

automatiquement par un asservissement. Les dépôts de TCO réalisés avec un générateur RF sont généralement de meilleure qualité que ceux réalisés en DC pulsé. Ceci est dû au fait que la tension RF n'est pas perçue par les ions, trop peu mobiles, si bien que le potentiel n'est pas écranté et se propage à toute la zone située entre les électrodes : cible et substrat baignent alors dans un même plasma. L'apport d'énergie supplémentaire au niveau du substrat permet une meilleure réorganisation des espèces qui viennent de se condenser et favorise une meilleure cristallinité [92].

2.1.3 Description des pulvérisateurs utilisés

2.1.3.1 Pulvérisation DC pulsé

L'équipement utilisé pour la réalisation d'un grand nombre d'échantillons de l'étude des parties 2.3 et 3, ainsi qu'à l'application du plasma oxydant décrit en 4.3.1 est un pulvérisateur fonctionnant en DC pulsé de marque Plassys (Figure 2.4). La chambre de dépôt, dotée d'une pompe primaire, d'une pompe turbo et d'une vanne asservie aux capteurs de pression permet de contrôler la pression durant le dépôt indépendamment des débits de gaz. Elle dispose de deux cathodes pourvues d'un magnétron permettant l'installation de deux cibles de 76 mm de diamètre. Durant le dépôt, la distance des cibles au substrat est de 8 cm. La température du substrat durant le dépôt peut être contrôlée grâce à un système asservi associant une résistance chauffante et un thermocouple ; le maintien à une température de consigne est effectuée par un régulateur PID². La taille des cibles ne permet un dépôt homogène que sur une petite surface : le porte-substrat permet de loger au maximum deux plaques carrées de 25 mm.

L'homogénéité du dépôt n'est pas satisfaisante lorsque le porte-substrat est immobile devant la cible. Pour pallier ce problème, il est possible de mettre en rotation le plateau du porte-substrat. La durée de passage devant la cible ne représente alors qu'une fraction du temps total, d'où une vitesse de dépôt 6,5 fois inférieure lorsque le porte-substrat est en rotation. Néanmoins, c'est l'option que nous privilégierons pour disposer d'échantillons

2. Le régulateur PID agit en corrigeant l'erreur (différence entre la grandeur mesurée et la consigne) de 3 manières : une action proportionnelle (P) qui multiplie l'erreur par un gain G ; une action intégrale (I) qui divise l'intégrale de l'erreur par un gain T_i ; et une action dérivée (D), qui multiplie la dérivée de l'erreur par un gain T_d . Bien réglé, il permet d'atteindre la consigne sans la dépasser et sans causer d'oscillations.



FIGURE 2.4 – (a) Vue extérieure du réacteur (b) Cathodes avec leurs caches (ouvert et fermé) (c) Porte-substrat vu de côté montrant le thermocouple (d) Porte-substrat vu de dessous montrant la résistance chauffante.

homogènes en épaisseur.

2.1.3.2 Pulvérisateur radiofréquence

Certains dépôts d'AZO, notamment ceux des cellules solaires a-Si:H du chapitre 4, ont été réalisés avec un autre équipement de marque Alcatel fonctionnant en radiofréquence. Le plasma est démarré et entretenu par une source électrique alternative fonctionnant à 13,56 MHz. Ce mode de fonctionnement permet de réaliser des dépôts de bonne qualité à basse température. De plus, les cibles sont plus grandes et assurent une homogénéité meilleure que dans l'installation précédente; il est possible de recouvrir simultanément six substrats de $25 \times 25 \text{ mm}^2$. Ce pulvérisateur est pourvu d'un sas et est dédié au dépôt

de TCO (AZO et ITO) et d'argent, si bien qu'il permet de réaliser des échantillons de manière plus reproductible et à plus grand débit.

2.2 Caractérisation des propriétés opto-électroniques des couches minces de ZnO:Al

2.2.1 Propriétés optiques

D'un point de vue macroscopique, trois grandeurs caractérisent le comportement optique d'un échantillon : le coefficient de réflexion ou réflectivité, noté R , le coefficient de transmission ou transmittivité, notée T , et le coefficient d'absorption noté A . Chacune de ces grandeurs désigne un rapport d'intensité (i.e. de puissance) entre deux flux lumineux ; ainsi, si l'on note I_0 l'intensité du flux incident sur l'échantillon, on peut définir ces trois coefficients comme suit :

$$R = \frac{I_{réfléchie}}{I_0} \quad ; \quad T = \frac{I_{transmise}}{I_0} \quad ; \quad A = \frac{I_{absorbée}}{I_0} \quad (2.1)$$

La conservation de l'énergie impose la relation

$$R + T + A = 1 \quad , \quad (2.2)$$

si bien qu'on se contente de mesurer R et T , A étant obtenu par soustraction.

Les mesures ont été effectuées sur une large gamme spectrale de 200 nm à 5 μ m par spectrophotométrie visible-infrarouge et FTIR. Ces procédés de mesure sont décrits en détail dans l'annexe A.

2.2.2 Propriétés électriques

2.2.2.1 Mesure de résistance carrée

Le dispositif classique de mesure de R_{\square} (1.2.1.3) comporte quatre pointes alignées et équidistantes qui sont mises en contact avec la couche mince de TCO au moyen d'un

couvercle pivotant. Les deux pointes extérieures injectent un courant connu tandis que les deux pointes intérieures recueillent la valeur de la tension engendrée par le passage du courant. Le rapport de ces deux valeurs donne une résistance qui n'est qu'un ordre de grandeur de la résistance carrée de la couche. Un facteur correctif égal à $\pi/\ln(2)$, dû à la géométrie du courant lorsqu'il n'est pas entravé par les bords de l'échantillon [93], permet de retrouver la valeur exacte de R_{\square} pourvu qu'on n'ait pas placé les pointes trop près des bords.

Il existe aussi une méthode nommée méthode de Van der Pauw, dans laquelle les quatre pointes sont disposées selon les sommets d'un carré et où un calcul comparable permet de déterminer R_{\square} à partir de rapports tension/courant mesurés sur les bords opposés du carré. Le facteur correctif est alors différent. Cette disposition est celle qui permet aussi d'effectuer des mesures d'effet Hall.

2.2.2.2 Mesure par effet Hall

D'après l'équation (1.9), une mesure de R_{\square} , donc de résistivité, ne permet donc pas de distinguer deux échantillons pour lesquels le produit $N_e\mu$ est identique. Pour séparer ces deux grandeurs, il est possible d'utiliser un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à la couche de manière à dévier les électrons en mouvement. Plus leur vitesse moyenne \vec{v} , proportionnelle à leur mobilité, est élevée, plus ils sont déviés par la force de Lorentz égale à $-e\vec{v} \times \vec{B}$. Ceci fait apparaître une tension transversale, dite tension Hall, d'autant plus grande que la mobilité est élevée (Figure 2.5).

Nous utilisons un équipement, le HMS-3000, muni d'un puissant aimant aux terres rares produisant un champ de 0.56 T dans lequel est plongé l'échantillon pendant les mesures électriques au moyen d'un support dédié. L'appareil dispose de quatre pointes disposées en carré et reliées à un générateur. La disposition des pointes et la géométrie de l'échantillon peuvent influencer la mesure, comme le détaille l'annexe B, élément à prendre en compte pour assurer la reproductibilité des mesures.

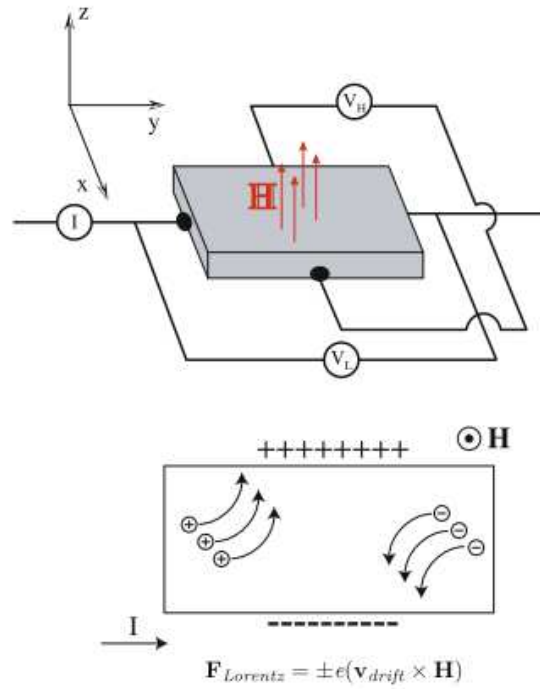


FIGURE 2.5 – Effet Hall (d'après [94])

2.2.3 Caractérisations complémentaires : microstructure des films

2.2.3.1 Profilométrie à stylet

Cet outil est utilisé pour mesurer des épaisseurs et des rugosités : avant le dépôt, un morceau de ruban adhésif³ ou un masque en silicium est appliqué sur le substrat afin de créer une marche dans la couche déposée. Cette marche permet par la suite de déterminer l'épaisseur de la couche : un stylet en diamant de 12,5 micromètres de rayon est maintenu en contact avec la surface de l'échantillon à analyser. La force appliquée sur le stylet est maintenue constante et correspond à un poids de 50 milligrammes. Le stylet réalise ensuite un balayage sur une distance choisie de manière à parcourir la marche. Les variations de position verticale du stylet génèrent un signal analogique qui est converti et recueilli. Le profilomètre Dektak 3 peut mesurer des déplacements verticaux dans la gamme 10nm-65 μ m.

3. Lorsque la température de dépôt est inférieure à 200°C

2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope optique utilise un faisceau de lumière visible dont la longueur d'onde est de l'ordre de 500 nm. De ce fait, la résolution d'un tel microscope est limitée à quelques centaines de nanomètres en raison de la diffraction qui brouille tous les motifs de taille inférieure. A l'inverse, un microscope électronique utilise un faisceau d'électrons accélérés à une énergie E de quelques kilovolts ; les électrons possèdent une longueur d'onde de De Broglie⁴ égale à [95] :

$$\lambda_{DB} = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}} = \frac{39\text{pm}}{\sqrt{V[\text{kV}]}} \quad (2.3)$$

Cela permet d'atteindre en théorie des résolutions de l'ordre de la fraction d'angström à l'aide d'un faisceau d'électrons de quelques kilovolts, ce qui est obtenu dans certains équipements de pointe [96]. En pratique et dans une utilisation courante, un MEB permet d'aller jusqu'à des résolutions de quelques nanomètres, et donc d'observer des couches minces dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le principe de fonctionnement d'un tel microscope est présenté dans l'annexe C

Si l'on veut obtenir des données cristallographiques plus complètes que celles fournies par l'observation d'une image MEB, la méthode à privilégier est la diffraction des rayons X.

2.2.3.3 Identification des phases : diffraction des rayons X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Même si l'amplitude de l'onde diffusée par chaque atome est très faible, les différentes contributions s'ajoutent en phase dans un matériau et interfèrent pour donner naissance à l'onde dite diffractée. Cette onde dépend de la structure atomique de la matière analysée ; en particulier, si la matière est ordonnée (partiellement ou totalement cristalline), on peut observer l'apparition de pics de diffraction à certains angles au moyen d'un montage associant une source de rayons X et un détecteur monté sur un goniomètre (voir détails en annexe D).

4. Prononcer "De Breuille"

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être reconnue par son “empreinte” caractéristique [97]. L'identification de phases consiste ainsi à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés jusqu'à présent. Un diffractogramme qui montre toutes les raies de la phase analysée avec des intensités relatives proches de celles du matériau de référence correspond à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. Une modification des intensités relatives de chaque famille de plans indique une orientation préférentielle [98].

Outre la caractérisation de la phase et de son orientation, la DRX peut servir à estimer la taille des grains élémentaires composant le matériau analysé. En effet, le caractère fini des grains et les ruptures du front d'onde qui en découlent confèrent aux pics une largeur d'autant plus grande que ces ruptures sont nombreuses, c'est-à-dire que les grains sont petits. Il existe une formule reliant quantitativement la taille des grains moyenne L à la largeur angulaire β d'un pic de diffraction donné à un angle θ [99, 100] :

$$L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad , \quad (2.4)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X. Cette taille de grains revêt un caractère plus indicatif que rigoureux⁵ : en pratique, on se sert des valeurs obtenues pour comparer entre eux des échantillons.

2.3 Etude comparative de couches minces d'AZO

Le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron comporte un grand nombre de paramètres ajustables qui permettent de moduler les propriétés des couches obtenues. Notre objectif n'est pas ici de réaliser une étude exhaustive sur l'influence de l'ensemble de ces paramètres sur l'AZO, mais de nous limiter à ceux qui ont l'effet le plus significatif sur les propriétés d'électrodes destinées au solaire photovoltaïque. L'étude de Agashe *et al.* [101], effectuée sur des couches d'AZO déposées par PVD magnétron en radiofréquence, examine l'influence de l'épaisseur, du niveau de dopage, de la pression, de

5. Il faudrait en réalité déconvoluer plusieurs fonctions pour avoir une information plus complète : un pic mesuré sur un monocristal possède une largeur finie appelée largeur instrumentale. La distribution de taille des particules entre également en compte.

la vitesse de dépôt sur les propriétés des films : conductivité, densité de porteurs, mobilité des porteurs, taille des grains.

Des niveaux de dopage différents sont obtenus par les auteurs en mélangeant des poudres d'oxydes de zinc (ZnO) et d'aluminium (Al_2O_3) en des proportions variant de 0.5 à 4 % en poids d'alumine. La mobilité électronique diminue significativement au-delà de 2%, tandis que la densité de porteurs n'augmente plus guère, si bien qu'un dopage de 2% est optimal en termes de propriétés électriques. C'est la valeur de dopage que nous avons retenue pour le choix de nos cibles de ZnO:Al.

Par ailleurs, la pression de travail optimale semble située autour de 1 Pa (10^{-2} mbar), même si l'extremum n'est pas aussi marqué que pour le dopage [101]. La conductivité a tendance à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur des couches, ce qui est dû à une meilleure cristallisation au fur et à mesure de la croissance, tandis que les couches initiales sont plus défectueuses en raison de la nucléation initiale [102]. La conductivité se stabilise d'autant plus vite que le dopage est important. Pour un dopage de 2%, la conductivité n'évolue plus au-delà de 400 nm d'épaisseur, valeur que nous ne dépasserons pas.

Les couches déposées dans l'équipement présenté en 2.1.3 ont été réalisées par PVD magnétron en DC pulsé à des fréquences dites moyennes, de l'ordre de 100 kHz. La chambre de dépôt était portée à un vide secondaire inférieur à 10^{-6} mbar avant la mise en température du substrat, la prépulvérisation et le dépôt lui-même. Nous analysons l'influence de la température de dépôt, de l'épaisseur des films et de la pression partielle en oxygène sur les propriétés opto-électroniques des couches minces d'AZO ainsi déposées.

2.3.1 Rôle de la température de dépôt sur les qualités de l'AZO

La température de dépôt est un paramètre crucial dans tous les procédés de dépôt : plus la température est élevée, plus les atomes déposés disposent d'une énergie importante pour se réorganiser. La Figure 2.6a montre que nous retrouvons l'optimum de [103] pour la résistance des couches, celle-ci approchant les 10Ω pour une température de dépôt de 200°C . Il est intéressant de constater que cet optimum est produit parallèlement par un optimum de mobilité électronique, de densité de porteurs et de cristallinité, puisque toutes ces grandeurs connaissent un maximum autour de 200°C .

La mobilité est limitée par les phénomènes de diffusion (voir 1.2.1.1) ; la hausse de la

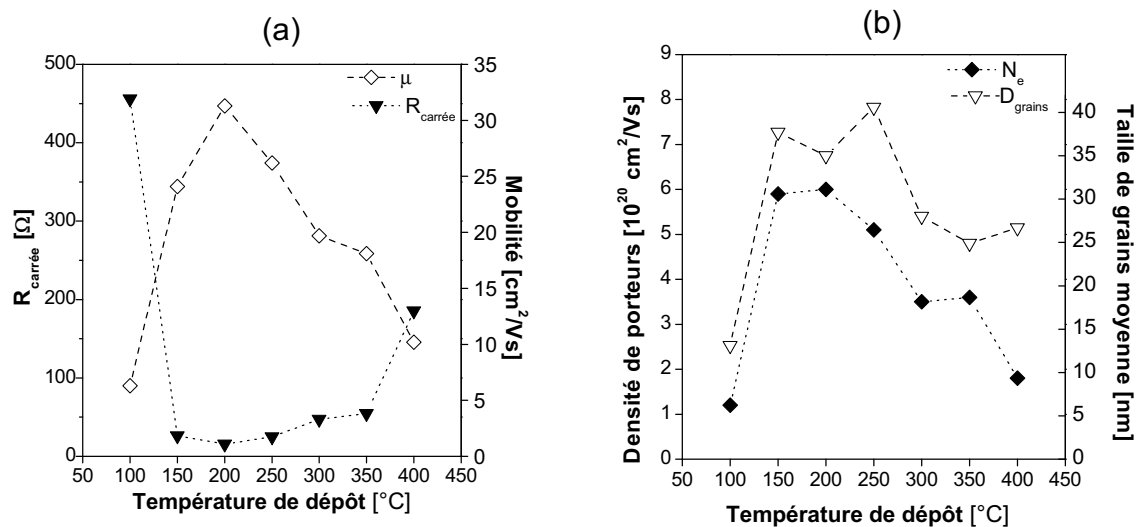


FIGURE 2.6 – Effet de la température sur les propriétés cristallines et électriques de films d'AZO de 200 nm d'épaisseur : (a) résistance des films (\blacktriangledown) et mobilité électronique (\diamond); (b) Densité de porteurs (\blacklozenge) et taille de grains moyenne (∇).

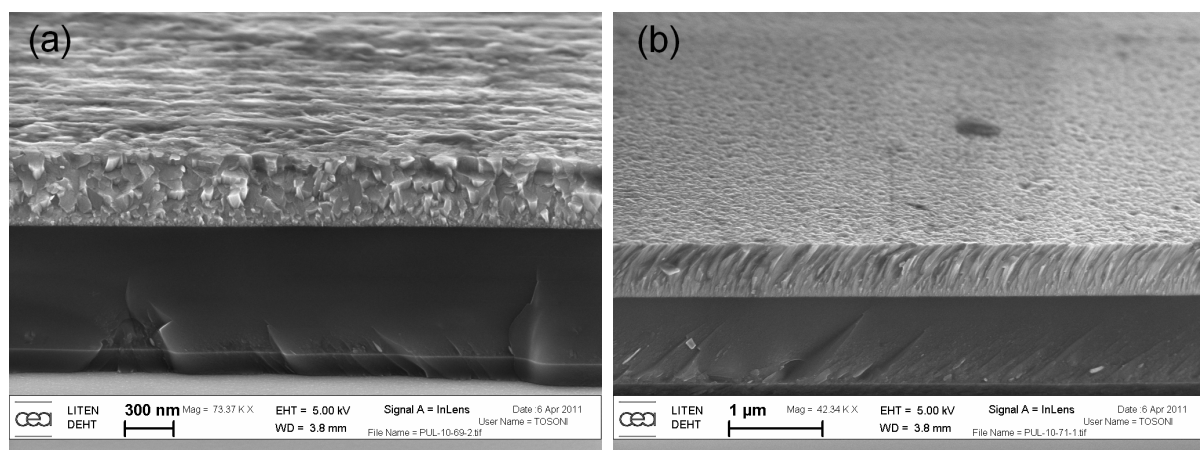


FIGURE 2.7 – Photos MEB de couches d'AZO déposées à (a) 150 $^{\circ}\text{C}$ et (b) à 400 $^{\circ}\text{C}$

mobilité jusqu'à 200 $^{\circ}\text{C}$ est due à l'amélioration de la qualité cristalline avec la température, au vu de l'augmentation nette de la taille des grains (Figure 2.6b), ainsi que des images MEB qui montrent des couches bien mieux organisées à haute température qu'à basse température (Figure 2.7). Cette explication est également retenue par les auteurs d'une étude [103] sur des couches déposées par pulvérisation réactive⁶, qui met aussi en évidence l'effet important joué par la température du substrat et trouve un optimum autour de 200 $^{\circ}\text{C}$. L'amélioration de la structure cristalline avec la température entraîne la diminution de la résistivité jusqu'au point où la ségrégation de l'alumine aux joints de grains provoque une chute de la conductivité [104]. D'autres auteurs [50] proposent pour explication à

6. La cible est un alliage de Zn et d'Al et le dépôt se fait sous oxygène pour obtenir une couche d'oxyde

la baisse de la mobilité au-delà de 200°C, la contamination des couches minces par les éléments alcalins présents dans le verre, ou une diminution de la concentration de donneurs natifs avec la concentration du fait que les ions de zinc, responsables de défauts donneurs, ont un faible coefficient de collage à haute température [71], ou encore une augmentation de la quantité d'oxygène adsorbé [72].

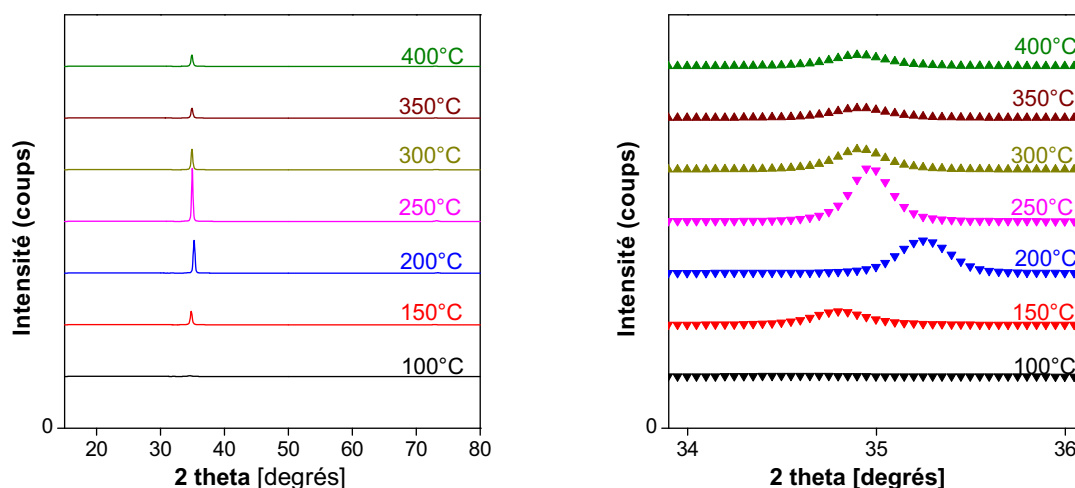


FIGURE 2.8 – Analyse cristallographique par diffraction de rayons X de couches minces d'AZO déposées sous différentes températures

Des analyses DRX (Figure 2.8) montrent, d'une part, que la phase formée ne change pas en fonction de la température, puisqu'on observe un unique pic correspondant à l'orientation $[0\ 0\ 2]$, indépendamment de la température; d'autre part, l'intensité de ce pic, à épaisseur égale et conditions de mesures identiques, croît jusqu'à 250°C et décroît ensuite. Cette modification de l'intensité du pic s'accompagne d'un décalage sensible du centre du pic. Ces éléments confirment ainsi le rôle important joué par la qualité cristallographique des couches, qui est optimale autour de 250°C.

La transmittance des films dans le visible ne connaît pas de très importantes variations avec la température, restant proche de 85% en moyenne sur la gamme spectrale 400-1100 nm. Ainsi, le facteur de mérite des films (évoqué en 1.2.1.3) suit largement la conductivité et montre un maximum très marqué pour une température de 200°C (Figure 2.9).

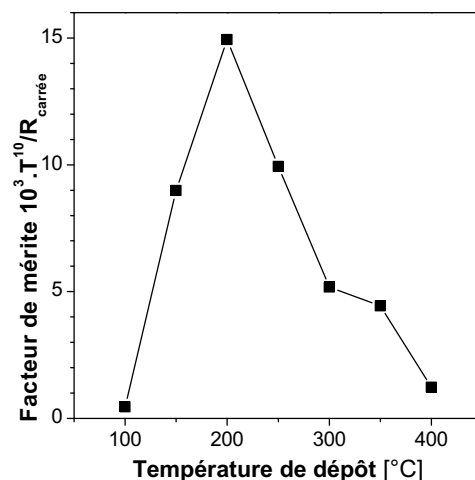


FIGURE 2.9 – Facteur de mérite de couches d'AZO de 200 nm d'épaisseur en fonction de la température de dépôt.

2.3.2 Influence de l'épaisseur sur les propriétés des films

Comme le montre l'image 2.7b, la croissance à température suffisante d'une couche microcristalline sur un substrat amorphe est colonnaire. Les données DRX montrent une structuration très forte, voire totale, selon la direction (0,0,2), perpendiculaire au substrat. Au début du dépôt, des grains se forment sur le substrat et commencent à croître en hauteur. En grandissant, certaines colonnes s'élargissent, tandis que d'autres disparaissent, et ce, jusqu'à ce que les colonnes restantes soient jointives. Les colonnes les plus susceptibles de se développer longtemps sont celles qui ont démarré perpendiculairement au substrat, ce qui explique la structuration très forte du dépôt selon (0,0,2). Ce processus de sélection des colonnes nécessite une certaine épaisseur pour se mettre en place. C'est pour cette raison que les propriétés varient à mesure que l'épaisseur augmente, et se stabilisent au-delà d'une certaine limite.

La Figure 2.10 montre l'évolution des caractéristiques électriques des couches avec l'augmentation de l'épaisseur pour trois températures différentes : 100°C, 250°C, 400°C. De manière générale, on relève que l'amélioration des caractéristiques électriques avec l'augmentation de l'épaisseur est d'autant plus rapide que la température du dépôt est élevée : mobilité (a) et résistivité (b) ne varient plus au-delà de 200 nm à 400°C, tandis qu'à 100°C, elles ne sont pas encore stabilisées à 400 nm d'épaisseur. Cela s'explique par la plus grande difficulté qu'ont les atomes à s'organiser à basse température du fait du peu d'énergie thermique disponible, tandis qu'à plus haute température, la structure de

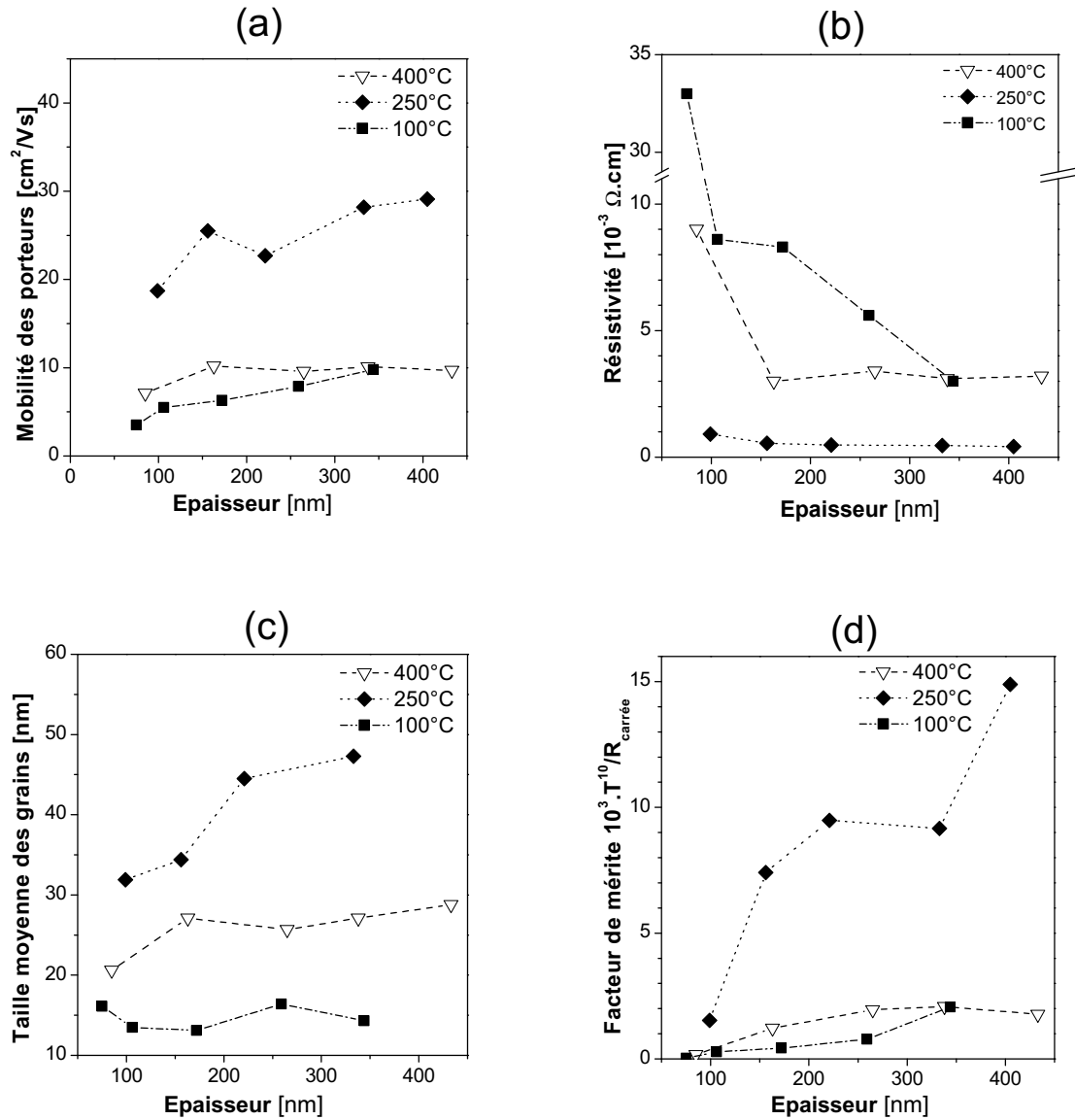


FIGURE 2.10 – (a), (b) et (c) : Évolution des caractéristiques électriques des couches minces en fonction de l'épaisseur, pour trois températures de dépôt différentes (■ – 100°C , ♦ – 250°C, ▽ – 400°C) ; (d) Facteur de mérite en fonction de l'épaisseur, pour les mêmes températures.

la couche s'ordonne rapidement et une croissance épitaxiale par colonnes se met en place. L'évolution des tailles de grains (c) vient corroborer cette interprétation.

Du point de vue optique, on constate encore une fois peu de changement, hormis une hausse prévisible, mais faible de l'absorption avec l'épaisseur. Le facteur de mérite (Figure 2.10d) suit donc une évolution inverse de celle de la résistivité, *i.e.* il croît avec l'épaisseur. Cette tendance est moins marquée pour les hautes températures, pour lesquelles l'amélioration structurale n'est plus sensible après 200 nm. On retiendra que des épaisseurs de l'ordre de 500 nm d'AZO ne sont pas déraisonnables dans la mesure où elles permettent

d'atteindre une faible résistance tout en gardant une transparence élevée.

2.3.3 Contrôle des propriétés par la pression partielle d'oxygène durant le dépôt

Certains auteurs parviennent à obtenir une modification contrôlable des propriétés optoélectroniques de l'AZO et de son travail de sortie en faisant varier la pression partielle de gaz réactifs durant le dépôt, sans modifier la composition de la cible utilisée [81]. Si l'on ne prend pas en compte l'influence de l'état de surface, le travail de sortie dépend uniquement de la hauteur du niveau de Fermi déterminée par le remplissage de la bande de conduction, soit dans le cas dégénéré :

$$\phi = \phi_0 - \frac{\hbar^2}{2m_*} (3\pi^2 N_e)^{2/3} \quad , \quad (2.5)$$

où m_* désigne la masse effective des électrons de conduction, N_e la densité électronique et ϕ_0 le travail de sortie à la limite de dégénérescence, qui correspond⁷ à $E_F = E_C$.

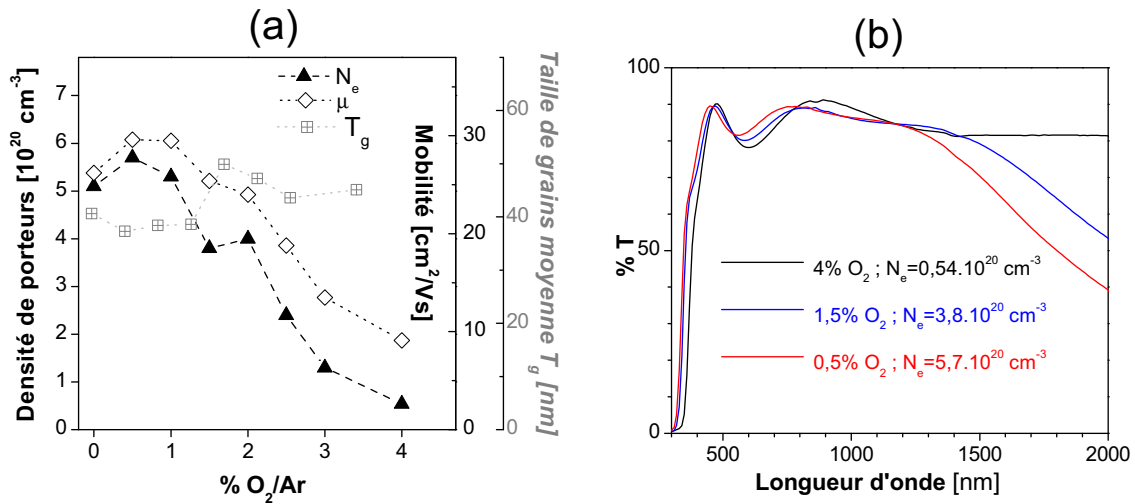


FIGURE 2.11 – Influence de la pression partielle d'oxygène (ratio oxygène/argon) sur les propriétés cristallines et électriques des films

L'intérêt de disposer d'un levier aussi simple sur les propriétés de l'AZO serait double : d'une part, le contrôle de la densité de porteurs peut permettre d'affiner le compromis

7. ϕ_0 est en fait égal à l'affinité électronique.

transparence–conductivité en fonction de la plage spectrale visée en repoussant la fréquence de coupure (plasma) vers les plus grandes longueurs d'onde ; d'autre part, la capacité de modifier facilement le travail de sortie peut être un atout dans l'optimisation des interfaces par la réduction des barrières de potentiel (voir 1.3.1). Aussi, nous avons introduit de l'oxygène en différentes concentrations dans la chambre de dépôt pour tenter de reproduire ces effets. La pression totale dans la chambre durant le dépôt étant de 0,8 Pa, un ratio O_2/Ar de 1% correspond à une pression partielle en oxygène de 8 mPa ; nous avons exploré la plage 0–4% à la température de 250°C, car au-delà de 4%, les films ne sont plus assez conducteurs pour une application en tant qu'électrode. Toutes les couches déposées montrent un profil DRX comportant un unique et intense pic correspondant à l'orientation (0,0,2), semblable à ceux de la Figure 2.8.

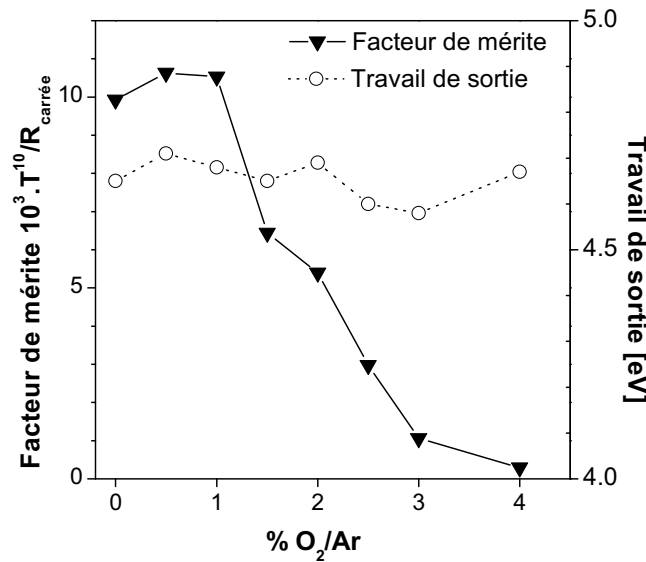


FIGURE 2.12 – Facteur de mérite et travail de sortie de couches d'AZO de 200 nm d'épaisseur déposées à 250°C en fonction de la concentration en oxygène dans le gaz de dépôt.

La Figure 2.11a montre que la densité de porteurs est bien contrôlée par la pression partielle d'oxygène : celle-ci varie d'un ordre de grandeur. Parallèlement, la transmission dans l'infrarouge est bien meilleure avec une pression partielle élevée d'oxygène (Figure 2.11b). Il est quelque peu étonnant que la mobilité chute également lorsque la concentration d'oxygène augmente, car on pourrait s'attendre à ce que la diminution de la densité de porteurs soit liée à un nombre inférieur de dopants actifs (ionisés) ; or, ceci devrait conduire à une hausse de la mobilité car la diffusion sur les impuretés ionisées est un des facteurs limitant la mobilité. Dans le ZnO dopé, les porteurs sont fournis par trois principales sources [68] : les lacunes en oxygène, les ions Zn^{2+} interstitiels, et les dopants ionisés

Al^{3+} . La chute de N_e en présence d'oxygène peut ainsi s'expliquer par deux phénomènes simultanés :

- D'une part, l'environnement oxydant conduit à une baisse de la concentration en lacunes en oxygène [81] ;
- D'autre part une partie de l'aluminium, dont l'affinité pour l'oxygène est notoirement très élevée, migre vers les joints de grains où il forme une mince couche d'alumine, perdant de ce fait sa faculté à fournir des porteurs à la bande de conduction du cristallite de ZnO où il se trouve [105].

Il n'est donc pas possible, par cette méthode, d'abaisser significativement la densité de porteurs sans affecter fortement la mobilité. Or, cette diminution de la mobilité s'accompagne aussi d'une détérioration de la transparence (une explication sera donnée dans le chapitre suivant). L'impact de l'oxygène au niveau du facteur de mérite est donc rédhibitoire au-delà de 1%, comme le montre la Figure 2.12. De plus, on n'observe pas le décalage monotone du niveau de Fermi (*Fermi level shift*) attendu comme corollaire de la diminution de N_e . Ceci signifie que l'ajout d'oxygène provoque d'autres phénomènes non maîtrisés à la surface des échantillons.

Résumé du chapitre

Les méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'AZO utilisées dans cette thèse ont été présentées. La pulvérisation cathodique magnétron utilise les propriétés d'un plasma d'argon entretenu entre deux électrodes sous tension et concentré à l'aide d'un champ magnétique pour vaporiser une cible constituée du matériau d'intérêt ; la matière pulvérisée se condense sur un substrat pour former un dépôt mince à la croissance maîtrisée. Spectroscopie, diffraction X, microscopie, mesures 4 pointes et mesures par effet Hall permettent de qualifier les propriétés optiques, électriques et structurales de couches minces d'oxydes transparents conducteurs. Les propriétés de couches d'AZO déposées par PVD magnétron en DC pulsé ont été examinées en fonction de quelques paramètres d'intérêt pour aboutir aux conclusions suivantes :

- Un chauffage modéré à 200–250°C permet d'améliorer considérablement la cristallinité et, par conséquent, les propriétés optoélectroniques des couches, sans provoquer

de ségrégation indésirable de l'aluminium aux joints de grains ;

- Une épaisseur de l'ordre de 400 nm permet de stabiliser la croissance des films et offre un bon compromis transparence–conductivité ;
- Enfin, l'adjonction d'oxygène au gaz de dépôt permet une diminution de la densité de porteurs et une amélioration de la transmission dans l'infrarouge, mais s'accompagne d'une chute de mobilité et ne permet pas de moduler efficacement le travail de sortie.

Chapitre 3

Compréhension et exploitation du lien entre transparence et conductivité dans l’AZO

Ainsi qu’il a déjà été souligné, les TCO ont une faculté rare, celle de réunir transparence et conductivité. Pour aller au-delà de ce constat qualitatif, il convient d’étudier plus en détail les phénomènes optoélectroniques qui sont à l’origine de la conduction et du comportement optique des TCO.

3.1 Modélisation optique des couches minces d’AZO

3.1.1 Cadre général

3.1.1.1 Propagation d’une onde dans un matériau

La lumière est une onde électromagnétique de haute fréquence ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est de l’ordre de 10^{15} Hz). Sa propagation est régie par les équations de Maxwell qui gouvernent l’ensemble des phénomènes électromagnétiques. En isolant le champ électrique dans une seule

équation, on arrive à l'équation de propagation suivante dans le vide :

$$\Delta \mathbf{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad , \quad (3.1)$$

où ε_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide. Lorsque l'onde se propage dans un milieu autre que le vide, elle subit des interactions avec les noyaux et les électrons, dont la résultante en termes de propagation peut être résumée par une permittivité diélectrique relative ε_r et une perméabilité magnétique relative μ_r . Il s'agit de paramètres spécifiques au matériau définis par les relations

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (3.2)$$

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (3.3)$$

Les valeurs de ε_r et μ_r sont généralement différentes de 1 et variables en fonction de nombreux paramètres dont notamment la fréquence de l'onde incidente. Un matériau ne possédant pas de propriétés magnétiques particulières comme l'AZO [59] a une perméabilité égale à celle du vide, soit $\mu_r = 1$. Le comportement optique d'un matériau peut donc être ramené à celui de permittivité diélectrique en fonction de la longueur d'onde $\varepsilon(\lambda)$, et l'équation (3.1) devient alors :

$$\Delta \mathbf{E}_\lambda - \varepsilon_r(\lambda) \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}_\lambda}{\partial t^2} = 0 \quad , \quad (3.4)$$

3.1.1.2 Indice de réfraction

La recherche de solutions de l'équation d'onde (3.1) sous la forme d'ondes planes périodiques et monochromatiques de longueur d'onde λ fait apparaître la grandeur

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r(\lambda) \varepsilon_0 \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r(\lambda)}} \quad , \quad (3.5)$$

homogène à une vitesse ; $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = c$ est la vitesse de la lumière dans le vide, et l'on nomme *indice de réfraction* la grandeur sans dimension

$$n(\lambda) = \sqrt{\varepsilon_r(\lambda)} \quad (3.6)$$

De manière générale, ε , tout comme n , sont des grandeurs complexes. On note n_r et n_i les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction :

$$n = n_r + i n_i \quad . \quad (3.7)$$

L'amplitude du champ électrique correspondant à une onde plane monochromatique de longueur d'onde dans le vide λ se propageant selon une direction z s'écrit :

$$E_\lambda(z) = E_\lambda^0 \exp \left[\frac{2i\pi}{\lambda} (n_r + in_i) z \right] = E_\lambda^0 \exp \left(\frac{2in_r\pi}{\lambda} z \right) \exp \left(-\frac{2n_i\pi}{\lambda} z \right) \quad (3.8)$$

Ainsi, la partie réelle de l'indice de réfraction relie la vitesse de phase v de l'onde à c selon la relation $v = c/n_r$, alors que la partie imaginaire quantifie l'amortissement de l'onde ; n_i est nommé *coefficient d'extinction* et est souvent noté k .

L'indice de réfraction réel est classiquement associé aux lois de Descartes sur la réflexion et la réfraction d'un rayon lumineux incident sur un dioptre, qui relie l'angle d'incidence aux angles de réflexion et de réfraction. Quant au coefficient d'extinction, il est lié au coefficient d'absorption α de la loi de Beer-Lambert, d'après laquelle l'intensité $I(z)$ s'écrit

$$I_\lambda(z) = I_\lambda^0 e^{-\alpha z} \quad . \quad (3.9)$$

Mais l'intensité est aussi égale au carré de l'amplitude du champ électrique, d'où la seconde expression :

$$I(z) = |E_\lambda^0(z)|^2 = \left[E_\lambda^0 e^{-\frac{2\pi k}{\lambda} z} \right]^2 = \left(E_\lambda^0 \right)^2 \exp \left(-\frac{4\pi k}{\lambda} z \right) \quad . \quad (3.10)$$

Par identification, on obtient :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.11)$$

Pour se donner une idée de l'ordre de grandeur de k , prenons par exemple $k = 1$ pour une longueur d'onde λ de 500 nm (photons verts) : on obtient un coefficient d'absorption α égal à $2.5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, soit une perte de plus de 90% de l'intensité dans 100 nm de matériau traversé. Un coefficient d'extinction de l'ordre de l'unité dans les longueurs d'ondes visibles signifie donc une très forte absorption ; à l'inverse, des matériaux presque transparents sur des épaisseurs macroscopiques (de l'ordre du mm) ont un coefficient d'extinction très faible.

3.1.1.3 Réflexion et transmission par un dioptre

Un dioptre correspond à une rupture de la continuité du milieu dans lequel se propage l'onde (Figure 3.1). En écrivant les relations de passage des champs électrique et magnétique, on peut déterminer l'*amplitude* respective des ondes transmises et réfléchies par le dioptre par rapport à celle de l'onde incidente, connaissant les indices de réfraction des matériaux situés de part et d'autre de celui-ci (notés n_1 pour le milieu incident, n_2 pour

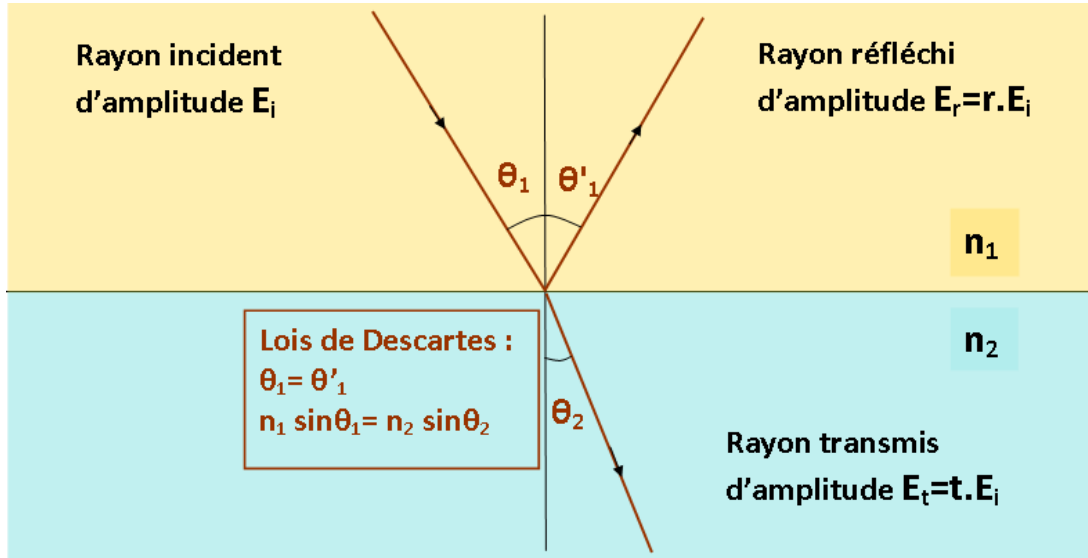


FIGURE 3.1 – Réflexion et réfraction d'un rayon lumineux sur un dioptré.

l'autre). On obtient ainsi les *coefficients de Fresnel*, qui sont des grandeurs complexes car elles intègrent un éventuel déphasage. Lors du calcul, il est nécessaire de distinguer les polarisations transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) qui se comportent différemment aux grands angles :

$$\begin{aligned} r_{TE} &= \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} & t_{TE} &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\ r_{TM} &= \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} & t_{TM} &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Dans le cas simple d'un rayon visible arrivant en incidence normale depuis l'air sur une plaque de verre d'indice de réfraction réel $n=1,5$ et d'absorption nulle, on obtient :

$$r = \frac{1,5 - 1}{1,5 + 1} = 0,2 \quad ; \quad (3.13)$$

$$R = 0,2^2 = 0,04 \quad , \quad (3.14)$$

soit une réflectivité de 4%. Pour des angles inférieurs à 10 degrés (ce qui sera le cas lors de nos mesures), pratiquement aucune différence par rapport à l'incidence normale n'est perceptible.

3.1.2 Lien avec les grandeurs expérimentales

Les mesures de spectrophotométrie permettent de déterminer la réflectivité R et la transmittivité T d'un échantillon donné. Dans le cas qui nous intéresse ici, il s'agit d'un

substrat en verre de 1,1 mm d'épaisseur recouvert d'une couche de quelques centaines de nanomètres d'AZO. Connaissant les indices de réfraction de chacun des trois matériaux mis en jeu (air, verre, AZO)¹ il est possible de déterminer R et T , mais cela requiert un calcul plus compliqué que la simple application des formules 3.12 : il faut prendre en compte convenablement toutes les interfaces et les réflexions multiples comme le montre la Figure 3.2. Cependant, la couche de verre et la couche d'AZO doivent être traitées différemment en raison de leurs épaisseurs très différentes : tandis que la couche d'AZO est suffisamment fine pour que l'onde entrante et les ondes réfléchies successives interfèrent², le verre est trop épais pour provoquer des interférences.

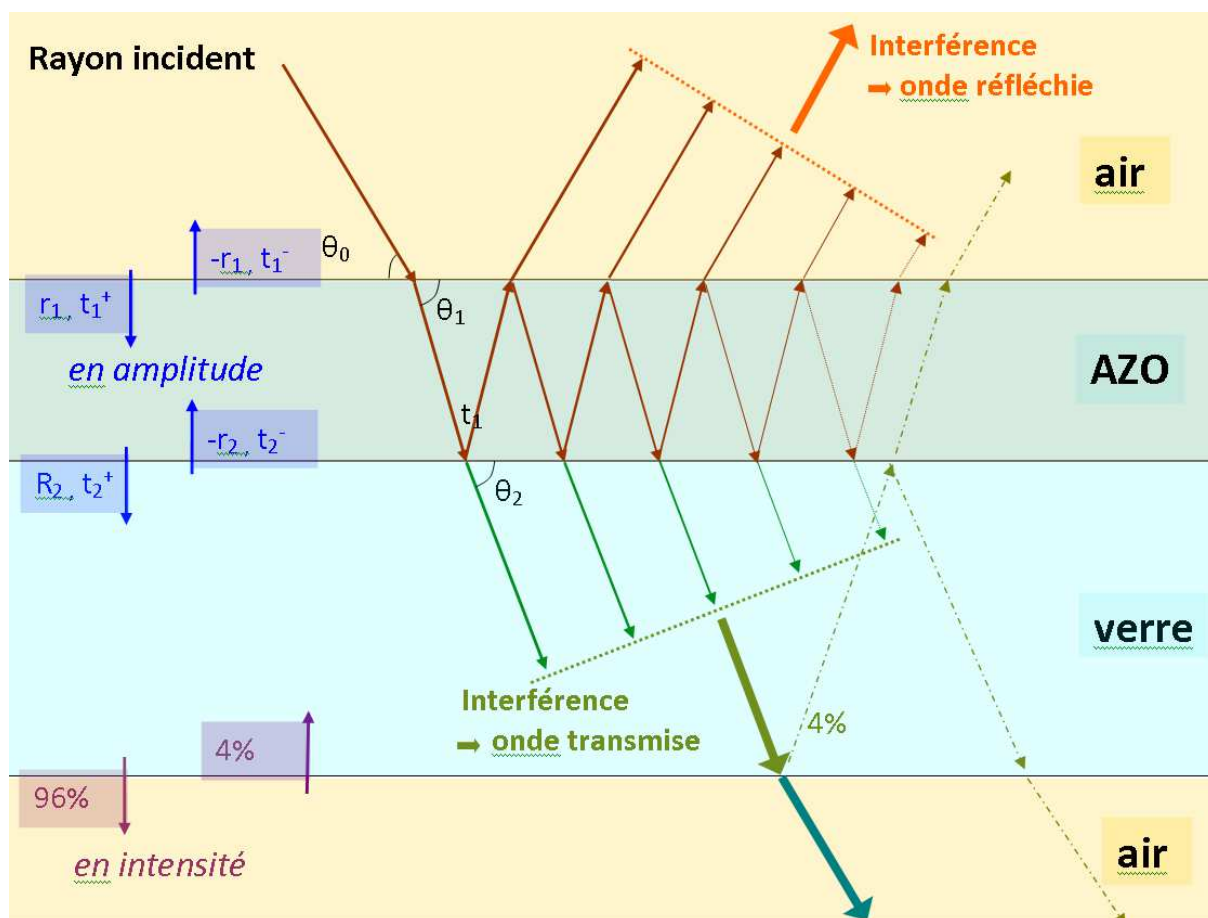


FIGURE 3.2 – Réflexions multiples à l'arrivée sur une couche mince déposée sur un substrat. Les différents fronts d'onde issus des réflexions dans l'AZO interfèrent (sommation des amplitudes) tandis que le substrat en verre est trop épais pour provoquer de nouvelles interférences.

1. Ces indices sont obtenus à partir de données optiques, voir 4.1.4.3

2. La distance sur laquelle une onde peut interférer avec elle-même, appelée *longueur de cohérence*, est égale à $\lambda \cdot \lambda / \Delta \lambda$, où λ désigne la longueur d'onde moyenne et $\Delta \lambda$ la largeur spectrale. Pour la lumière monochromatique issue du spectrophotomètre, $\Delta \lambda$ est de l'ordre du nanomètre et λ de l'ordre de la centaine de nanomètres, d'où une longueur de cohérence de l'ordre de la centaine de microns

Pour calculer le champ total résultant de l'interférence de type Fabry-Pérot dans l'AZO, il faut additionner les amplitudes complexes de toutes les ondes réfléchies et les sommer en prenant en compte, d'une part, les coefficients de réflexion et de transmission issus des formules de Fresnel et, d'autre part, le déphasage et l'amortissement au cours d'une traversée de la couche. Les deux interfaces de la couche d'AZO pouvant être traversées dans les deux sens donnent quatre jeux de coefficients r et t en amplitude, précisés sur la Figure 3.2 :

- r_1 et t_1^+ : coefficients de réflexion et de transmission en amplitude pour l'interface air→AZO ;
- $-r_1$ et t_1^- pour l'interface AZO→air³ ;
- r_2 et t_2^+ pour l'interface AZO→verre ;
- $-r_2$ et t_2^- pour l'interface verre→AZO.

Quant au déphasage et à l'amortissement, pour une couche d'épaisseur d , ils sont pris en compte par un unique facteur que nous noterons Φ et qui vaut

$$\Phi = \exp\left(\frac{2i\pi nd}{\lambda \cos \theta_1}\right) \quad (3.15)$$

Après calcul d'une somme infinie géométrique, on trouve que les amplitudes réfléchie et transmise en provenance de l'air A_r^+ et A_t^+ sont égales à :

$$A_r^+ = r_1 + \frac{r_2 t_1^+ t_1^- \Phi^2}{1 + r_1 r_2 \Phi^2} \quad (3.16)$$

$$A_t^+ = \frac{t_1^+ t_2^+ \Phi}{1 + r_1 r_2 \Phi^2} \quad (3.17)$$

L'intensité en sortie de l'AZO est obtenue en élevant au carré le module de la valeur obtenue :

$$R_+ = |A_r^+|^2 \quad ; \quad T_+ = |A_t^+|^2 \quad (3.18)$$

Pour le substrat en verre épais de 1,1 mm, en revanche, on considère simplement que l'interface verre-air réfléchit 4% de l'intensité incidente. Entretemps, une partie du rayonnement a pu être absorbé par l'épaisseur $d_{substrat}$ verre à certaines longueurs d'onde (en dessous de 350 et au-delà de 2800 nm) selon la loi de Beer-Lambert ; en revanche, on n'a plus besoin de facteur de phase. Il en résulte un facteur Ψ pour la traversée du verre :

$$\Psi = \exp\left(-\frac{4\pi \text{Im}(n_2) d_{substrat}}{\lambda \cos(\theta_2)}\right) \quad (3.19)$$

3. les coefficients de réflexion sur les deux faces d'une même interface sont opposés

Ces 4% sont en partie transmis et en partie réfléchis par la couche d'AZO selon des coefficients symétriques des précédents compte tenu du fait que la couche est abordée par l'autre face, depuis le verre :

$$A_r^- = -r_2 + \frac{-r_1 t_2^+ t_2^- \Phi^2}{1 + r_1 r_2 \Phi^2} \quad ; \quad R_{moins} = |A_r^-|^2 \quad (3.20)$$

$$A_{t+} = \frac{t_2^- t_1^- \Phi}{1 + r_1 r_2 \Phi^2} \quad ; \quad T_{moins} = |A_t^-|^2 \quad (3.21)$$

On peut, au premier ordre, négliger les réflexions multiples dans le verre pour le calcul de la réflexion et de la transmission totales : en effet, au second ordre seulement, l'intensité obtenue est au maximum de 4% des premiers 4%, soit 0,16%, valeur inférieure aux marges d'erreur du spectrophotomètre. Ainsi, seuls deux rayons supplémentaires sont pris en compte, en vert olive sur la Figure 3.2.

On arrive ainsi aux expressions finales pour la réflexion et la transmission totales, exprimées en pourcentage :

$$R_{total} = 100 \times (R_+ + 0.04 T_+ T_- \Psi^2) \quad (3.22)$$

$$T_{total} = 96 \times (T_+ \Psi + 0.04 R_- \Psi^3) \quad (3.23)$$

Ce calcul n'est possible qu'à condition de disposer des données de départ que sont les indices de réfraction des matériaux impliqués. Pour le substrat en verre, toujours identique, nous prenons une loi d'indice déterminée par des mesures optiques sur un substrat vierge. En revanche, pour la couche d'AZO qui est notre couche d'intérêt, il est plus intéressant modéliser la loi d'indice en faisant appel à un modèle physique.

3.1.3 Choix d'un modèle mixte pour la loi d'indice de l'AZO

L'indice de réfraction est lié à la permittivité diélectrique par la relation (3.6). Cette dernière grandeur qualifie la manière dont le champ électrique polarise le matériau en interagissant avec les porteurs de charges. Pour modéliser la dépendance de la permittivité diélectrique en fonction de la longueur d'onde (donc de l'énergie des photons associés), il est nécessaire de connaître la structure du matériau dans un détail suffisant afin de prendre en compte les interactions du champ électrique oscillant avec les électrons. En théorie, il est possible de prendre en compte tous les oscillateurs présents et d'exprimer la fonction diélectrique comme une somme de la forme [106] :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{gj}^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma_j} \quad , \quad (3.24)$$

où l'énergie du photon vaut $E = \hbar\omega$ et ω_{pj} , ω_{gj} , Γ_j sont les paramètres de la $j^{\text{ième}}$ oscillation⁴. Malheureusement, la structure des matériaux réels, à supposer qu'on la connaisse, est d'une extrême complexité, et requiert d'introduire un grand nombre d'oscillateurs auxquels il n'est pas toujours simple d'associer un sens physique [107, 103].

Cependant, certains modèles simples peuvent rendre compte assez convenablement de la dispersion dans un domaine spectral limité avec un nombre raisonnable de paramètres et pour certaines catégories de matériaux [108]. Il est possible de prendre en compte plusieurs types de mécanismes en ajoutant les contributions associées pour la permittivité. Le matériau que nous traitons ici, l'AZO, est un semiconducteur fortement dopé à structure microcristalline. On peut s'attendre à trouver deux types de contributions à la permittivité ε :

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_b(\lambda) + \varepsilon_f(\lambda) \quad (3.25)$$

La première, ε_b , est liée à l'absorption des photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap, soit une longueur d'onde $\lambda < 350$ nm, notée ε_b (pour *bound*, électrons liés). Elle correspond à des transitions *interbande*. Quant à ε_f , elle est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons quasi-libres, notée ε_f (pour *free*) et correspond à des transitions *intrabande*.

3.1.3.1 Contribution interbande

Le brutal saut d'absorption autour du gap dans les semiconducteurs et isolants est fréquemment modélisé selon la formule de Tauc [43], qui ne donne cependant pas d'informations sur la partie réelle de l'indice; on pourrait aussi choisir de rendre compte de l'absorption interbande et donc de ε_b par l'introduction d'un certain nombre d'oscillateurs. Cependant, le comportement détaillé de l'AZO dans la gamme ultraviolette ne nous intéresse pas vraiment dans le cadre de cette étude :

- Le domaine ultraviolet est peu discriminant dans l'amélioration des rendements dans les technologies du solaire, car il y a peu de photons ultraviolet dans la lumière solaire;
- Le verre Corning utilisé comme substrat présente également une coupure aux alentours de 350 nm, d'où un masquage de l'absorption de l'AZO par celle du verre.
- La multiplication du nombre de paramètres permet certes d'améliorer le proximité entre spectres calculés et spectres expérimentaux, mais dilue l'information contenue

4. Respectivement : fréquence plasma, fréquence de point critique, et paramètre d'élargissement

dans les valeurs obtenues pour les paramètres.

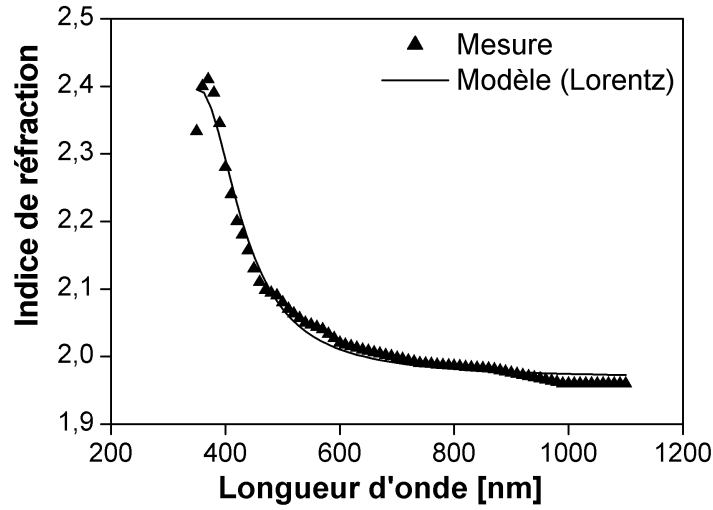


FIGURE 3.3 – Spectre du ZnO non dopé, mesuré et modélisé par une loi de Lorentz

Ainsi, nous préférons faire une approximation pour nous affranchir d'un calcul lourd de la contribution ε_b : celle-ci est estimée à partir d'un échantillon de ZnO non dopé dont la loi d'indice, supposée réelle, est retrouvée d'après des données spectrophotométriques et extrapolée dans l'infrarouge selon une simple loi de Lorentz. La Figure 3.3 montre que l'erreur commise sur l'indice est inférieure à 0,02, une incertitude faible excluant tout erreur majeure sur la réflectivité et la transmittivité de l'échantillon. ε_b sera considéré comme fixe d'un échantillon à un autre et seule la contribution intrabande sera affectée par la variabilité des propriétés électroniques.

3.1.3.2 Contribution intrabande

L'augmentation de la réflectivité et de l'absorption dans l'infrarouge est due aux porteurs libres situés dans la bande de conduction, qui agissent sur la lumière à la manière d'un métal dilué. En effet, les concentrations de porteurs, de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , sont à la fois supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des semiconducteurs, mais inférieures de deux ordres de grandeur à celle des métaux. Un modèle pertinent pour décrire cette “mer d'électrons” est le modèle de Drude, d'ordinaire utilisé pour les métaux [108] et utilisé classiquement pour expliquer la conductivité plutôt que les propriétés optiques (voir section 1.2.1.1). La contribution à la permittivité associée à un plasma d'électrons de densité N_e et de mobilité μ vaut [109] :

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{Drude}} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \quad , \quad (3.26)$$

où ω_p désigne la fréquence plasma et ω_τ un facteur d'amortissement égal à l'inverse du temps de libre parcours moyen.

- La fréquence plasma délimite le domaine spectral sur lequel survient la réflexion totale d'une onde sur un plasma : lorsque la fréquence de l'onde est inférieure à la ω_p , les porteurs ont le temps d'être excités collectivement par l'onde incidente et, de ce fait, s'opposent à son passage en la réémettant vers l'extérieur. Au contraire, si la fréquence de l'onde est supérieure, le plasma devient transparent car les porteurs, trop dispersés, ne peuvent suivre l'onde en phase. La fréquence plasma est ainsi d'autant plus élevée que les porteurs sont nombreux :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}} \quad , \quad (3.27)$$

où ε_∞ désigne la limite de la permittivité relative pour les basses fréquences, soit environ 2 pour le ZnO. On définit de manière équivalente une longueur d'onde plasma $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$; cette longueur d'onde se positionne dans l'ultraviolet pour les métaux et dans le proche infrarouge pour les TCO.

- Quant à ω_τ , on le retrouve en inversant la relation (1.4) entre mobilité et temps de parcours moyen :

$$\omega_\tau = \frac{e}{m_* \mu} \quad . \quad (3.28)$$

La valeur de masse effective généralement admise pour l'oxyde de zinc est d'environ 0,24 masses électroniques en bas de la bande de conduction [110].

3.1.3.3 Calcul des indices et des spectres

La Figure 3.4 montre les indices n et k obtenus par ce calcul, ainsi que les spectres de réflexion et de transmission. Elle met en évidence l'influence des deux principaux paramètres optoélectroniques N_e et μ , qui déterminent respectivement les valeurs de ω_p et de ω_τ :

- La densité de porteurs détermine la fréquence (ou longueur d'onde) de coupure : plus N_e est élevée, plus la longueur d'onde de coupure est faible ; elle atteint le domaine visible aux alentours de $7\text{--}8.10^{20}\text{cm}^{-3}$.
- La mobilité détermine le caractère plus ou moins abrupt de la coupure. Ainsi, pour une densité de porteurs égale à 7.10^{20} cm^{-3} , les longueurs d'onde visibles sont bien transmises pour une mobilité de $30\text{ cm}^2/\text{Vs}$, tandis qu'elles sont partiellement absorbées lorsque la mobilité est plus faible ($5\text{ cm}^2/\text{Vs}$).

Ainsi, il est possible d'améliorer à la fois les propriétés optiques et électriques de l'AZO (et, de manière générale, de tout TCO) si l'on parvient à faire augmenter la mobilité électronique. Une bande d'absorption large apparaît aux alentours de la fréquence plasma lorsque la mobilité est faible, tandis qu'elle est plus fine et moins intense lorsque la mobilité est élevée. Cette Figure montre aussi que la partie réelle de l'indice de réfraction peut être très faible lorsque l'AZO est très dopé.

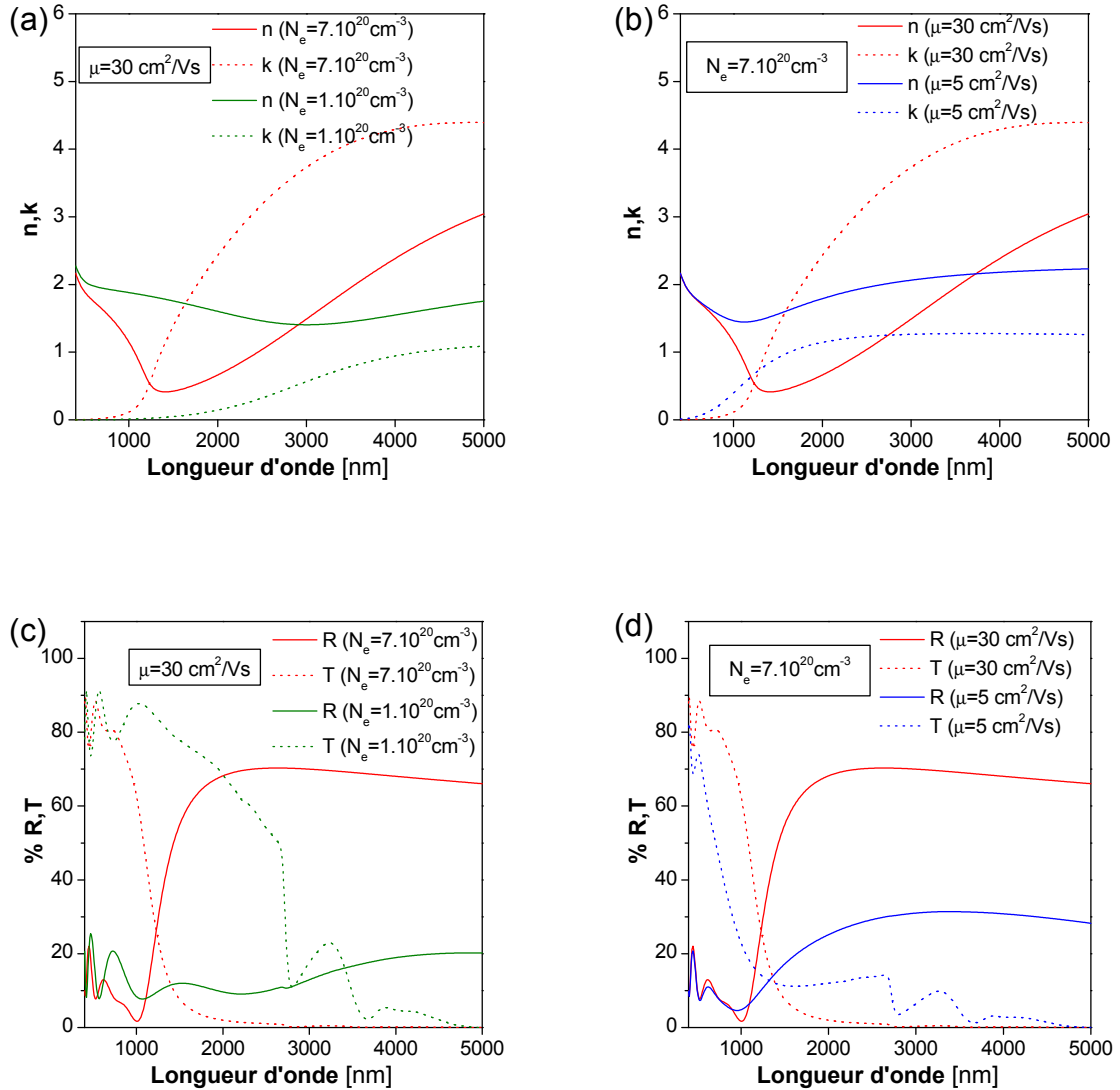


FIGURE 3.4 – Indice de réfraction et coefficient d'extinction calculés par le modèle de Drude adapté, mettant en évidence l'influence (a) de la densité de porteurs : $7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (rouge) ou $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une même mobilité de $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; et (b) l'influence de la mobilité électronique : $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ou $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une même densité de porteurs de $7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Les spectres de réflexion et de transmission correspondants sont représentés en (c) et (d) pour une couche de 200 nm d'épaisseur.

Enfin, il est possible de calculer [111] les spectres de réflexion et de transmission d'après les valeurs de N_e et μ expérimentales (mesurées par Effet Hall), selon la méthode exposée

en 3.1.2. Nous pouvons cependant observer sur les deux exemples de la Figure 3.5 que l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés est de piètre qualité. Pour obtenir des spectres satisfaisants, il est donc nécessaire d'ajuster certains paramètres dans le modèle. Il sera intéressant de comparer les valeurs de densité de porteurs et de mobilité ainsi obtenues avec les valeurs initiales provenant des mesures par effet Hall : ce sera l'objet de la prochaine section.

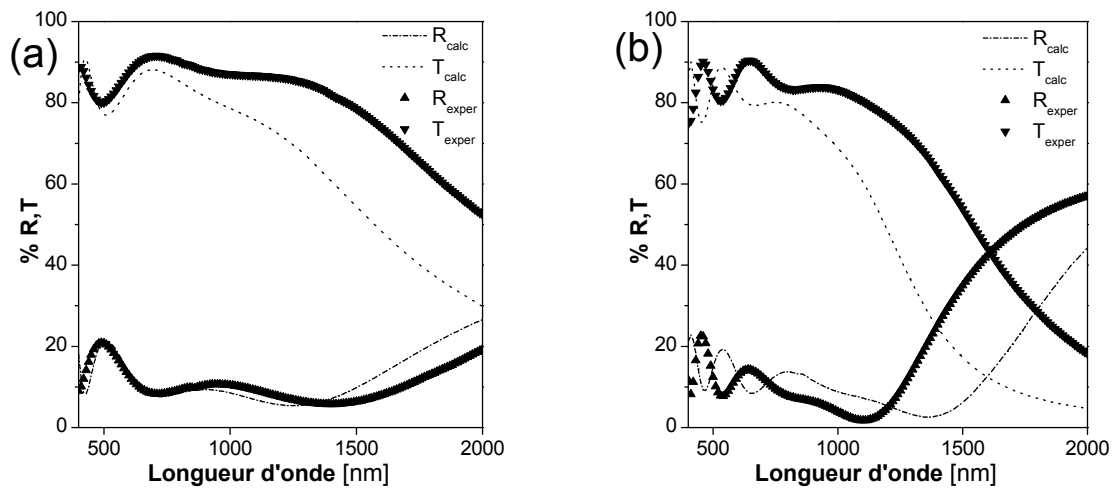


FIGURE 3.5 – Spectres de transmission et de réflexion expérimentaux et calculés d'après les valeurs de N_e et μ mesurés par effet Hall sur deux échantillons (a) et (b) d'épaisseurs, densités de porteurs et mobilités différentes.

3.2 Détermination des caractéristiques électroniques de l'AZO par voie optique

3.2.1 Raffinement du modèle

Le modèle exposé dans la section précédente comporte a priori trois paramètres ajustables : la densité de porteurs N_e , leur mobilité μ et l'épaisseur d de la couche d'AZO, qu'il faut souvent ajuster légèrement car la mesure physique au profilomètre a une marge d'erreur suffisante (une dizaine de nm) pour induire une différence sensible sur les franges d'interférence. Une procédure a été implémentée sous Matlab en s'appuyant sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt ; celle-ci retrouve les valeurs de N_e , μ et d permettant d'obtenir des spectres calculés aussi proches que possible des spectres expérimentaux.

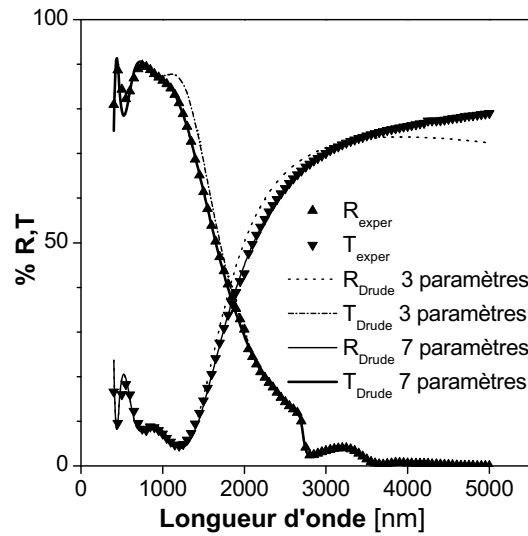


FIGURE 3.6 – Spectres de réflexion et de transmission expérimentaux et calculés pour un échantillon d'AZO déposé sur verre.

En observant les spectres ainsi obtenus, on constate que l'accord avec les spectres expérimentaux n'est toujours pas très bon, même s'il est déjà bien meilleur que sans ajustement (Figure 3.6). Ceci est dû en grande partie au fait que le modèle de Drude suppose implicitement que la mobilité des électrons ne dépend pas de la fréquence à laquelle ils sont excités.

3.2.1.1 Mobilité variable

En réalité, la mobilité électronique cesse d'être un paramètre constant caractéristique de la couche pour des fréquences trop élevées. En effet, celle-ci évalue la facilité des porteurs de charge à se mettre en mouvement en réaction à un champ électrique (1.2.1.1). Lorsqu'un électron réagit à un champ électrique continu (cas d'une mesure Hall), son mouvement de dérive global est directement proportionnel au temps qu'il peut passer à être accéléré librement avant d'être diffusé ; en revanche, si le champ oscille à fréquence élevée (comme lors d'une mesure optique), l'électron peut suivre l'oscillation du champ sur plusieurs cycles avant de subir une collision. Ainsi, sa mobilité effective est plus élevée, car le nombre de cycles durant lesquels l'électron suit le champ est supérieur au nombre de cycles interrompus par une collision.

Il est possible de prendre en compte ce phénomène en ne considérant plus la mobilité comme un paramètre fixe, mais comme une mobilité effective dépendante de la longueur d'onde suivant une loi qu'il est nécessaire de préciser. Un modèle relativement simple que nous reprendrons a été proposé [112] et consiste à introduire une fréquence de transition ω_{tr} qui délimite deux domaines spectraux :

- pour la gamme spectrale de fréquence inférieure à ω_{tr} , la mobilité effective correspond à la mobilité en régime continu ;
- pour les fréquences supérieures à ω_{tr} , la mobilité effective suit une loi en $\omega^{-\frac{3}{2}}$, comportement caractéristique de la diffusion par les impuretés ionisées [113] ;
- la transition entre les deux régimes a une largeur caractéristique notée σ et est modélisée par un mélange de la forme :

$$\mu_{eff}(\omega) = f(\omega)\mu_0 + (1 - f(\omega))\mu_1 \left(\frac{\omega}{\omega_{tr}} \right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.29)$$

où f est la fonction de Fermi :

$$f(\omega) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\omega - \omega_{tr}}{\sigma}\right)} \quad (3.30)$$

Cette modification introduit trois paramètres supplémentaires à prendre en compte lors de l'implémentation de la procédure de fit : μ_1 , ω_{tr} et σ . Nous y rajouterons également la masse effective qui est susceptible de varier selon le remplissage de la bande de conduction, pour arriver finalement à un jeu de sept paramètres et des spectres calculés très ressemblants aux spectres expérimentaux (Figure 3.6). La précision est de l'ordre de 1% absolu d'écart moyen *rms*⁵ pour un temps de calcul de quelques secondes.

3.2.1.2 Autres mécanismes ignorés dans ce modèle

Il y aurait bien d'autres mécanismes à prendre en compte pour affiner ce modèle, à commencer par la non-uniformité de la couche mince d'AZO en épaisseur et en composition, ou bien la rugosité de surface. On constate notamment que les franges d'interférences sont fréquemment un peu plus marquées dans les spectres calculés que dans les spectres expérimentaux, ce qui peut être l'effet d'une légère hétérogénéité de l'épaisseur. Cependant, une prise en compte précise de cette variabilité requerrait au minimum trois paramètres

5. calculé comme un écart-type : racine de la moyenne des écarts au carré

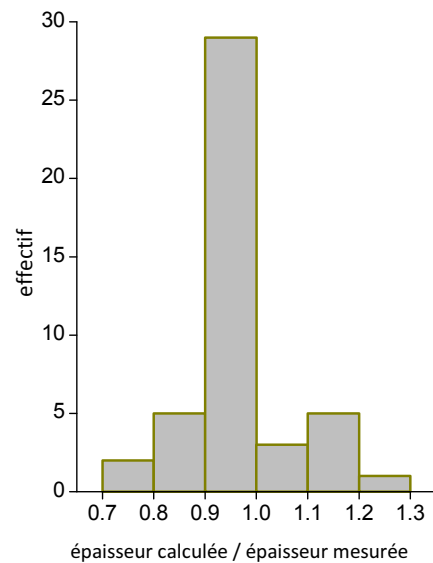
(comme pour la mobilité); or, l'ajout d'un grand nombre de paramètres à un modèle augmente le risque d'obtenir une solution non-physique et de perdre de vue le sens physique des paramètres variables. Puisque la précision des spectres est déjà satisfaisante avec sept paramètres, nous n'en introduirons pas d'autre.

Outre la correspondance fidèle des spectres, il reste à examiner les valeurs obtenues pour les paramètres physiques pour éprouver la validité du modèle.

3.2.2 Validation du modèle par l'examen des paramètres physiques

3.2.2.1 Épaisseur

La première chose à vérifier est que l'épaisseur mesurée est proche de l'épaisseur calculée. L'histogramme ci-contre montre que sur une cinquantaine d'échantillons, la distribution du rapport épaisseur calculée/épaisseur mesurée est centrée autour de 1 avec une moyenne de 0,97 et un écart-type de 0,12. Nous prendrons désormais en compte cette nouvelle épaisseur calculée, d'où la nécessité, pour chaque échantillon, de rectifier la densité de porteurs mesurée par effet Hall selon ce même rapport. En effet, la mesure d'effet Hall fait intervenir l'épaisseur pour déterminer la densité de porteurs. La mobilité n'est pas affectée par cette correction.



3.2.2.2 Masse effective

La masse effective des électrons de la bande de conduction n'a pas été fixée car, comme nous l'avons déjà signalé en 1.2.1.1, on sait qu'elle n'est pas nécessairement invariante d'un échantillon à l'autre. Plus précisément, la masse effective correspond à la courbure de la courbe de dispersion $E(k)$, elle serait constante si la bande de conduction était *parabolique*, c'est-à-dire si l'énergie était proportionnelle au carré de l'impulsion (comme pour les objets

macroscopiques). Au fur et à mesure que le dopage augmente dans un semiconducteur, la bande de conduction se remplit et les niveaux occupés sont de plus haute énergie et de plus haute impulsion. Pour les forts dopages, il est possible que l'on sorte du domaine parabolique, et qu'il faille considérer la dépendance de la masse effective à la densité de porteurs [15].

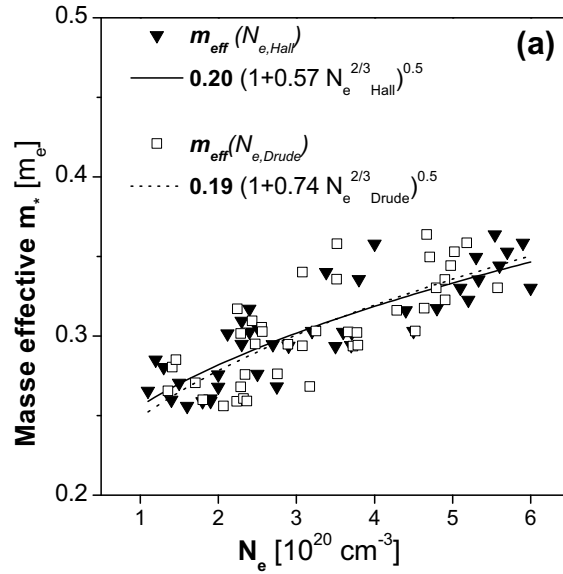


FIGURE 3.7 – Masse effective en fonction de la densité de porteurs Hall (triangles) et Drude (carrés) et courbes de tendance selon l'équation(3.7). Le paramètre en facteur de N_e est numériquement égal à 1,908

La non-parabolicité de la bande de conduction est prise en compte en rajoutant à l'énergie E un terme quadratique en E^2 dans l'équation de dispersion[110, 114] :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{*0}} = E + C.E^2 \quad , \quad (3.31)$$

où m_{*0} est la masse effective en bas de bande de conduction et C le *paramètre de non-parabolicité* ; il a été montré [115] que la masse effective résultant d'une telle relation de dispersion s'écrit de la manière suivante :

$$m_* = m_{*0} \left(1 + 2C \frac{\hbar^2}{m_{*0}} (3\pi^2 N_e)^{2/3} \right)^{1/2} \quad , \quad (3.32)$$

Cette expression se simplifie sous la forme

$$m_* = m_{*0} \left(1 + \alpha N_e^{2/3} \right)^{1/2} \quad , \quad (3.33)$$

où le paramètre α est numériquement égal à $1,908C$. Les valeurs de masse effective obtenues pour chaque échantillon, triées par densité de porteurs croissante, sont reportées sur

la Figure 3.7. Les données apparaissent assez dispersées, ce qui s'explique par la grande variété de conditions de dépôt des différents échantillons ; malgré tout on obtient, au moyen d'un fit à deux paramètres sous Origin, des valeurs tout à fait raisonnables par rapport à la littérature [110, 116] :

- $0,20 m_e$ pour m_{*0} ;
- $0,30 \text{ eV}^{-1}$ pour le paramètre de non-parabolicité C .

Pour tenter d'affiner ce résultat, le calcul peut être reproduit en extrayant une série de points correspondant à des échantillons déposés dans des conditions similaires avec comme seule variable la pression partielle d'oxygène ; ces échantillons ont des densités de porteurs très différentes. On obtient cette fois-ci une très bonne courbe de tendance des points expérimentaux et des valeurs encore plus proches de celles qui sont généralement admises : $0,24 m_e$ pour la masse effective en bas de la bande de conduction et $0,20 \text{ eV}^{-1}$ pour le paramètre de non-parabolicité.

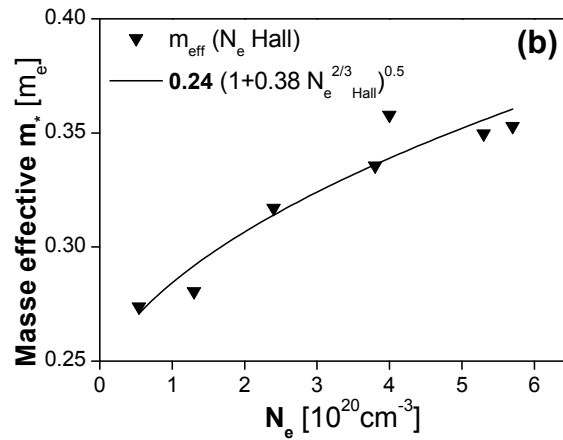


FIGURE 3.8 – Extraction d'une série de points correspondant à des conditions de dépôt identiques à l'exception de la pression partielle d'oxygène, avec la courbe de tendance.

Ces éléments confirment la validité de la procédure d'ajustement des paramètres du modèle que nous avons choisi et justifient un examen plus précis du comportement de la densité de porteurs et de la mobilité calculées.

3.2.3 Conduction dans le matériau microcristallin

La comparaison de la mobilité (resp. densité de porteurs) calculée au moyen de notre modèle, notée μ_{Drude} (resp. $N_{e,Drude}$), avec la mobilité (resp. densité de porteurs) mesurée par effet Hall, notée μ_{Hall} (resp. $N_{e,Hall}$) n'est plus une simple vérification. En effet, les oscillations induites par l'interaction avec la lumière, donc à haute fréquence, sont de très petite amplitude et se passent majoritairement au sein des grains. Au contraire, l'application d'un courant continu force les électrons à se transporter d'un grain à l'autre, donc à traverser les joints de grain. Ainsi une mesure électrique (4 pointes ou effet Hall) est-elle sensible aux phénomènes qui ont lieu aux interfaces entre les grains, alors qu'une mesure optique comme le spectrophotomètre les ignore quasiment pour ne voir que les comportement des électrons au sein des grains [117]. Il ne serait donc pas absurde de trouver des valeurs différentes de N_e et μ par les deux méthodes.

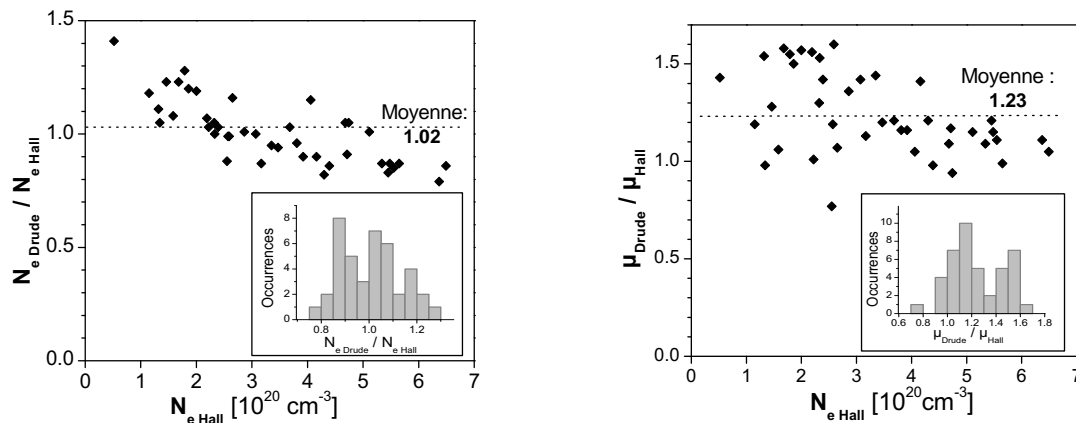


FIGURE 3.9 – (a) Rapport $N_{e,Drude}/N_{e,Hall}$ en fonction de la densité de porteurs ; chaque point représente un échantillon ; (b) Rapport μ_{Drude}/μ_{Hall} en fonction de la densité de porteurs ; chaque point représente un échantillon. Les histogrammes montrent la répartition statistique globale de chaque grandeur.

Malgré cela, on constate sur les histogrammes de la Figure 3.9 que les rapports μ_{Drude}/μ_{Hall} et $N_{e,Drude}/N_{e,Hall}$ sont en moyenne proches de 1, avec une dispersion de forme gaussienne due, ici encore, à la grande variété des échantillons. On retrouve donc dans l'ensemble des valeurs calculées proches des valeurs expérimentales. Toutefois, le tri des points expérimentaux par densité de porteurs croissante permet de mettre en évidence une légère décroissance de $N_{e,Drude}/N_{e,Hall}$ et de μ_{Drude}/μ_{Hall} lorsque la densité de porteurs croît.

Pour $N_{e,Drude}/N_{e,Hall}$, ce phénomène est imputable au piégeage des porteurs au niveau des joints de grains. Des niveaux profonds, liés aux défauts du réseau cristallin en bordure de grain, fixent le niveau de Fermi au milieu du gap, ce qui crée des puits de potentiel qui attirent les porteurs (Figure 3.10) et les immobilisent. La densité de pièges aux joints de grains dans l'AZO est très importante, de $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [94] à $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [61], valeurs bien plus élevées que dans l'ITO. Les joints de grains arrivent donc à saturation lorsqu'ils contiennent quelques 10^{13} électrons par cm^2 [12], ce qui correspond en volume à environ 10^{19} cm^{-3} en prenant en compte la taille des grains — quelques dizaines de nanomètres d'après la loi de Scherrer (voir D.1).

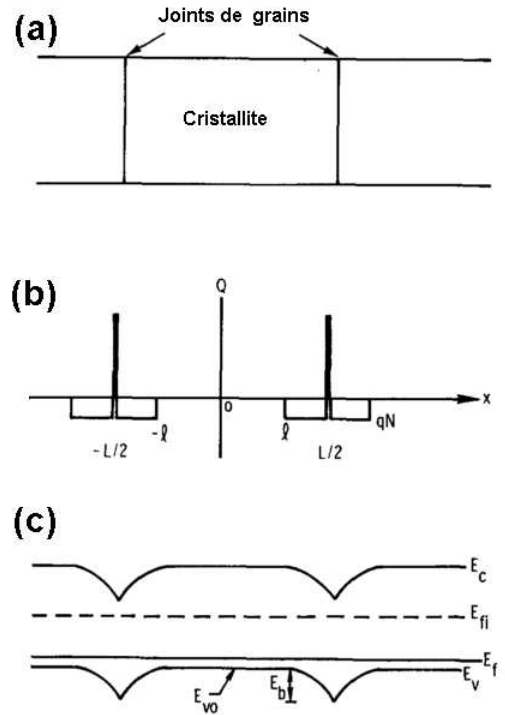


FIGURE 3.10 – (a) Schéma de la structure d'un matériau polycristallin (b) distribution de charge (c) diagramme d'énergie (d'après [118]).

Ces porteurs fixés aux joints de grain ne peuvent pas participer à la conduction en courant continu mais peuvent en revanche osciller au gré d'une onde électromagnétique, qui provoque des déplacements très petits ne requérant pas la traversée du joint. C'est pour cette raison que la densité de porteurs déterminée par régression sur les spectres optiques est légèrement supérieure à la densité de porteurs mesurée par effet Hall, et que cette différence tend à s'estomper pour des densités de porteurs plus élevées, les joints de grain ne pouvant accueillir davantage d'électrons. Pour pouvoir estimer la densité de pièges, il faudrait pouvoir atteindre des valeurs de densité de porteurs plus faibles, de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} , ce qui n'est pas possible avec une cible dopée à 2%.

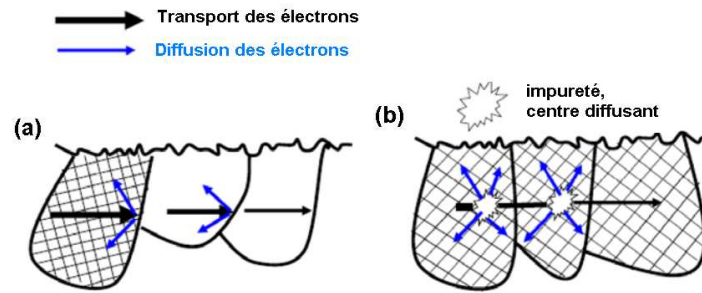


FIGURE 3.11 – Schéma des deux principaux mécanismes de diffusion des électrons limitant la mobilité dans les TCO : (a) diffusion par les joints de grain et (b) par les impuretés ionisées (d'après[61])

La mobilité, quant à elle, est limitée par plusieurs mécanismes dont les effets se combinent selon la loi de Matthiessen (equation (1.10)). Deux principaux mécanismes sont susceptibles d'intervenir dans les TCO microcristallins (Figure 3.11) : la diffusion aux joints de grains et la diffusion par les impuretés au sein du grain [117, 70]. Le fait que les mobilités mesurées par Effet Hall et déterminées par régression sur les spectres soient proches indique que la diffusion par les joints de grain est négligeable pour les densités de porteurs élevée ; pour des densités de porteurs faibles, une part plus importante des électrons est fixée aux joints de grain et voient leur mobilité limitée par le piégeage, d'où un rapport μ_{Drude}/μ_{Hall} légèrement supérieur [70].

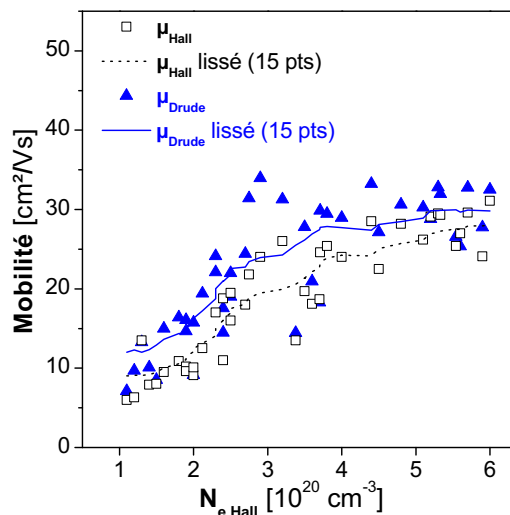


FIGURE 3.12 – Mobilité électronique en fonction de la densité de porteurs

La Figure 3.12 montre enfin que la mobilité n'est pas très sensible à l'augmentation de la densité de porteurs au-delà de $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$; en revanche, elle diminue fortement

lorsque la densité de porteurs est plus faible. En plus de l'impact plus important des joints de grains aux faibles densités de porteurs, ceci est probablement lié aussi au fait que la densité de porteurs n'a pas été abaissée par une diminution du dopage, mais par des modification des conditions de dépôt : ainsi, la concentration en impuretés dans le réseau cristallin n'est pas modifiée, tandis que la concentration de porteurs disponibles diminue, réduisant la possibilité de saturer tous les pièges compromettant la mobilité.

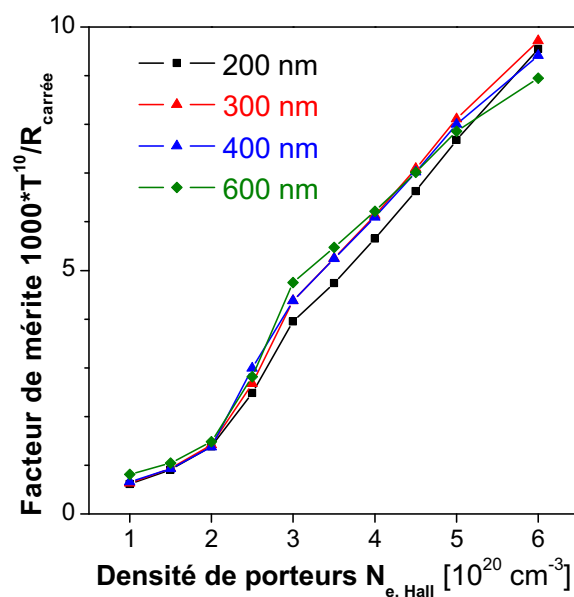


FIGURE 3.13 – Calcul du facteur de mérite en fonction de la densité de porteurs en utilisant une relation empirique entre la mobilité et densité de porteurs.

Un lissage des points permet d'établir une relation phénoménologique entre la mobilité et la densité de porteurs de nos échantillons (Figure 3.12). Si l'on considère que la mobilité est une fonction de la densité de porteurs, on peut utiliser le modèle exposé dans ce chapitre pour calculer le facteur de mérite d'une électrode en AZO en fonction de la seule densité de porteurs, contrôlable par adjonction d'oxygène dans le gaz de dépôt. La Figure 3.13 montre que pour des épaisseurs allant de 200 à 600 nm, le facteur de mérite, calculé pour une gamme spectrale de 400 à 1100 nm, augmente jusqu'à la valeur de dopage maximale de $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ obtenue sur nos échantillons. On n'aura donc pas intérêt à limiter la densité de porteurs pour fabriquer des électrodes pour des cellules solaires photovoltaïques.

Résumé du chapitre

Ce chapitre avait pour but de comprendre et de décrire précisément le lien entre les propriétés optiques et les propriétés électriques de l'AZO. Un modèle mixte inspiré du modèle de Drude a été adopté; il permet de reproduire les spectres expérimentaux à condition de corriger les valeurs de densité de porteurs et de mobilité mesurées par effet Hall, qui donnent des spectres inexacts. On observe que la densité de porteurs agit sur la longueur d'onde de coupure, tandis que la mobilité conditionne la largeur de la transition entre le régime de transmission et le régime de réflexion.

L'implémentation d'une procédure de régression sous Matlab nous a permis d'automatiser la détermination des valeurs de densité de porteurs et de mobilité à partir des données optiques. La comparaison des valeurs ainsi obtenues avec celles déterminées par effet Hall nous permet de montrer que le transport dans les couches d'AZO est dominé par la diffusion à l'intérieur des grains, et que la diffusion aux joints de grains est négligeable aux niveaux de dopage utilisés. Enfin, en exploitant le lien empirique entre la mobilité et la densité de porteurs, nous avons montré qu'il n'y a pas d'intérêt à limiter la densité de porteurs par le choix des conditions de synthèse des couches si la gamme spectrale d'intérêt est celle du solaire photovoltaïque.

Chapitre 4

Adaptation de l'électrode en AZO à une meilleure extraction des porteurs dans les cellules a-Si:H

4.1 Synthèse et caractérisation de cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné en couche mince

4.1.1 Cadre

Les cellules a-Si:H réalisées dans cette thèse s'inscrivent dans une étude plus générale sur des modules tandem à quatre fils où chacune des jonctions $p-n$ est connectée séparément au circuit extérieur. Une cellule à base de a-Si:H, de gap 1,8 eV, convertit les longueurs d'onde les plus courtes, tandis qu'une cellule à base de a-SiGe:H, au gap inférieur (1,4 eV), absorbe la partie “rouge” du spectre. Les deux cellules sont assemblées au moyen d'un polymère transparent (Figure 4.1).

Cette disposition permet de s'affranchir de la condition d'égalité des courants, requise lorsque les jonctions sont connectées en série. Celle-ci nécessite en effet une adaptation minutieuse du gap et des épaisseurs, et impose des compromis [119]. En particulier, les

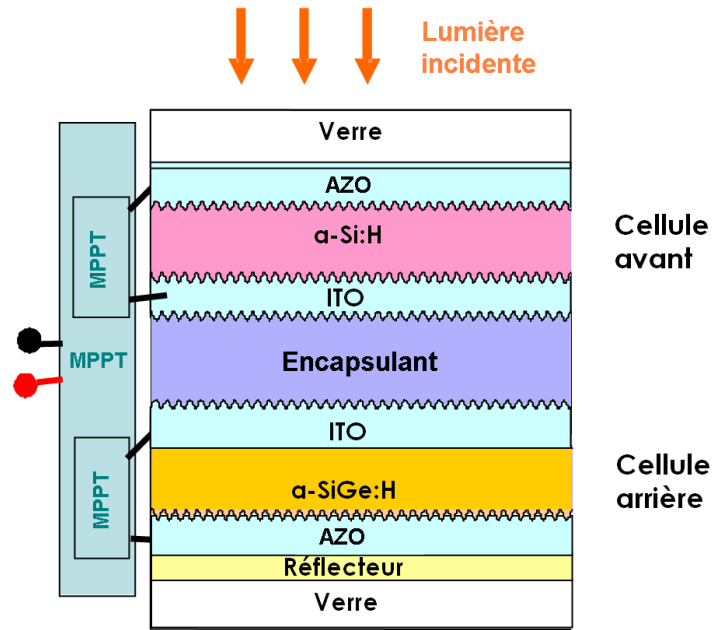


FIGURE 4.1 – Architecture d'un module tandem 4 fils. MPPT signifie *Maximum Power Point Tracker*

couches inférieures subissent après leur dépôt une longue séquence de procédés pouvant les altérer. La connexion à quatre fils permet de scinder la synthèse en deux empilements de complexité moindre et de rechercher le point de fonctionnement optimal indépendamment pour chacune des jonctions. Un autre avantage de cette disposition est de pouvoir assembler des cellules réalisées par des procédés différents et/ou incompatibles. Ceci n'est possible toutefois qu'au prix d'une électronique externe un peu plus élaborée : celle-ci doit convenablement répartir tensions et courants pour optimiser le fonctionnement global des modules. Par ailleurs, la présence de l'encapsulant peut induire des pertes optiques supplémentaires liées à l'absorption du matériau d'encapsulation et à la réflexion aux interfaces.

Les absorbeurs a-Si:H et a-SiGe:H sont synthétisées par des procédés utilisant un plasma hydrogéné qui altère très fortement les propriétés de l'ITO (voir en 1.2.2). L'utilisation d'un TCO de remplacement comme l'AZO est donc indispensable pour les deux électrodes inférieures. En revanche, puisque la lumière doit traverser trois électrodes transparentes avant d'atteindre l'absorbeur de la cellule arrière, nous préférons garder l'ITO pour les deux électrodes supérieures.

Dans cette thèse, nous ne réaliserons pas de modules complets en connexion 4 fils mais nous nous consacrerons à la validation de concepts sur des cellules a-Si:H : insertion de couche optiques conçues pour augmenter la part de lumière absorbée, amélioration du transport aux interfaces par des traitements de surface ou le dépôt d'une fine couche d'adaptation du travail de sortie. Le but de cette étude n'est ainsi pas une course au

rendement record de l'état de l'art pour une cellule monojonction a-Si:H, mais vise à rechercher des moyens potentiels d'améliorer les électrodes transparentes pour augmenter le rendement sans modifier l'absorbeur.

4.1.2 Architecture des cellules

La Figure 4.2 met en évidence les deux configurations possibles pour réaliser les cellules en couches minces, que ce soit avec ou sans réflecteur :

- Une configuration dite *substrat*, dans laquelle la lumière entre par la face supérieure de l'empilement ; c'est celle qui est utilisée pour la cellule arrière à petit gap.
- Une configuration dite *superstrat*, dans laquelle la lumière entre au travers du substrat, qui doit donc être transparent ; c'est cette configuration qui est utilisée pour la cellule avant à grand gap.

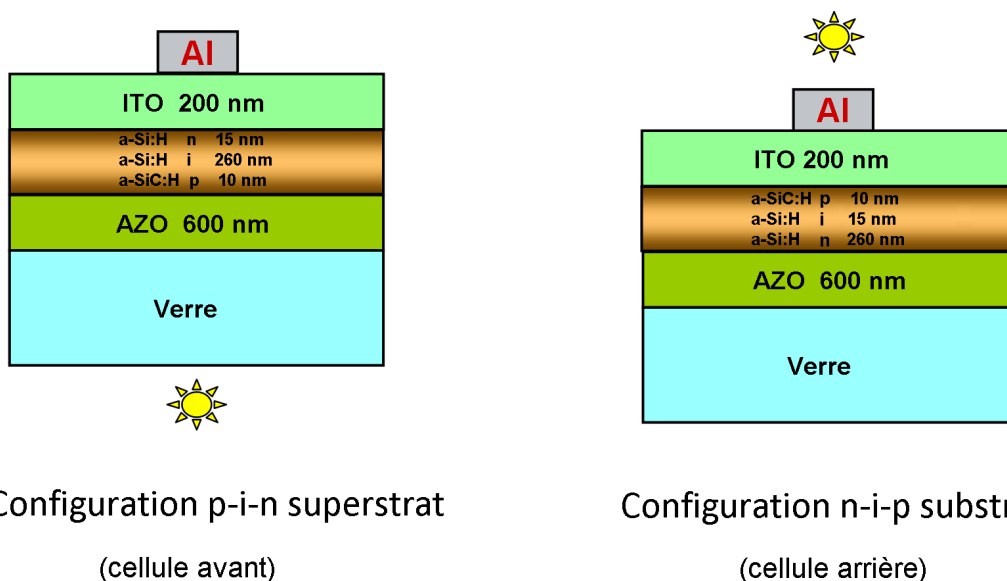


FIGURE 4.2 – Architecture des cellules solaires a-Si:H en configuration superstrat et substrat

Même si les cellules a-Si:H sont en principe vouées à être réalisées en configuration superstrat dans le cadre décrit ci-dessus, nous en avons synthétisé selon les deux configurations et de manière indépendante, chacune des configurations donnant accès à des côtés différents des interfaces TCO-a-Si:H dopé. Les effets mis en évidence seraient vraisemblablement

blement transposables à une cellule a-SiGe:H (gap de 1,4 eV) dans la mesure où les deux matériaux ont des structures, des propriétés de transport et optiques proches.

Nos cellules a-Si:H sont ainsi composées d'une homojonction p-i-n ou n-i-p en silicium amorphe hydrogéné, insérée entre deux électrodes. Il est connu que la capacité de diffusion des trous est bien inférieure à celle des électrons [18] ; or, les porteurs sont générés préférentiellement du côté exposé à la lumière, car l'intensité lumineuse décroît exponentiellement à la traversée de l'absorbeur. Ainsi, il est toujours préférable d'éclairer la cellule par sa face *p*, pour raccourcir le trajet moyen des trous jusqu'à l'électrode. Pour cette raison, les cellules en configuration substrat sont déposées selon l'ordre n-i-p, et les cellules en configuration superstrat sont déposées selon l'ordre p-i-n (Figure 4.2). La faible mobilité des porteurs interdit également de faire un absorbeur trop épais – pas plus 300 nm avec le matériau synthétisé au laboratoire. Une épaisseur d'absorbeur de 260 nm a été retenue comme un bon compromis maximisant le courant récolté. Les couches dopées, très recombinantes, doivent avoir l'épaisseur minimale permettant d'obtenir un champ électrique dans la jonction p-n. La couche *p* en particulier doit être très fine pour ne pas absorber la lumière avant qu'elle n'atteigne la couche intrinsèque. La couche *n* peut être un peu plus épaisse car elle se trouve à l'arrière de l'empilement [18]. Une série d'essais faisant varier ces deux épaisseurs ont été réalisés, à la suite desquels ont été adoptées les valeurs de 10 nm pour la couche *p* et 15 nm pour la couche *n*.

D'après les résultats de la partie 2, le facteur de mérite d'une électrode en AZO augmente jusqu'à des épaisseurs assez élevées de l'ordre de 500 nm, ce qui traduit le fait que la transparence sur la gamme 400–1100 nm reste bonne jusqu'à des épaisseurs importantes, pour une résistance bien moindre. Pour obtenir une résistance carrée similaire à celle de 200 nm d'ITO (environ 10 Ω), une couche d'AZO de 600 nm est nécessaire.

4.1.3 Procédés utilisés

4.1.3.1 Dépôt des couches minces

Les couches minces de TCO sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence (2.1.3.2). Le silicium amorphe hydrogéné est quant à lui déposé dans un autre bâti par PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition. La CVD désigne un ensemble de techniques dans lesquelles le dépôt est obtenu par la décomposition d'un

précurseur chimique contenant le matériau à déposer. Des gaz peuvent être introduits pour créer certains composés. Dans la PECVD, les réactions chimiques nécessaires à la formation du dépôt sont facilitées par la présence d'un plasma réactif, ce qui permet de travailler à basse température.

Le silicium amorphe est obtenu par décomposition du silane, gaz de formule SiH_4 . Bien que le silane contienne de l'hydrogène, nécessaire à la passivation des liaisons pendantes, il convient d'introduire du dihydrogène en plus dans le plasma pour que celle-ci soit complète. Le débit de dihydrogène doit toutefois rester modéré pour éviter de rallonger inutilement les durées de dépôt en diluant trop le silane. Le dopage n et p par le phosphore et le bore respectivement, est obtenu en injectant dans le plasma de la phosphine (PH_3) et du triméthylbore ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$). Afin d'améliorer la transmission de la couche dopée p dite *fenêtre*, le silicium est allié au carbone pour obtenir un matériau au gap légèrement supérieur, le a-SiC:H (voir en 1.1.3.3). Les caractéristiques optiques (indice de réfraction

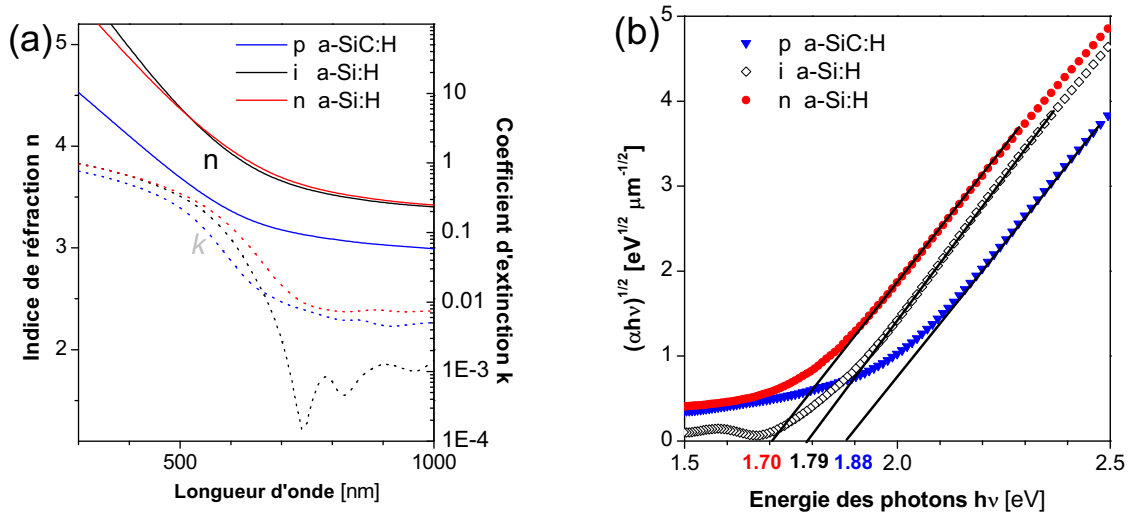


FIGURE 4.3 – (a) Indice de réfraction et coefficient d'extinction du silicium amorphe hydrogéné intrinsèque et dopé (b) Détermination du gap optique des couches absorbantes par la méthode de Tauc.

et coefficient d'extinction déterminés à partir de mesures spectrophotométriques comme décrit dans 4.1.4.3) des couches n , i , p présentées sur la figure 4.3 mettent en évidence l'indice de réfraction élevé (a) et la valeur du gap E_g située autour de 1,8 eV (b), déterminé par la méthode de Tauc [120] :

$$\sqrt{\alpha h\nu} = A \cdot (h\nu - E_g) \quad , \quad (4.1)$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ le coefficient d'absorption, et A une constante. On vérifie que le gap du a-SiC:H est légèrement supérieur à celui du a-Si:H

intrinsèque (1,88 eV). Quant au gap inférieur de la couche n (1,70 eV), il peut s'expliquer par l'élargissement des queues de bandes [121].

4.1.3.2 Individualisation des cellules

L'électrode inférieure et le a-Si:H sont déposés en pleine plaque sur des substrats de verre Corning Eagle XG 25×25 mm². Le transfert des échantillons d'un bâti à l'autre est effectué avec les précautions nécessaires : conditionnement sous vide, nettoyage avec un souffle d'azote avant chaque dépôt. Malgré cela, il est difficile, dans les conditions de propreté des salles blanches du laboratoire qui ne sont pas de niveau industriel, de n'avoir aucune impureté sur l'ensemble d'une plaque de ces dimensions. Or, la moindre aspérité de taille micronique est rédhibitoire sur le fonctionnement d'une cellule, car elle provoque un court-circuit entre les couches, dont l'épaisseur totale n'excède pas le μm . Pour augmenter la proportion de cellules fonctionnelles, nous procédons à l'individualisation de 16 cellules de 4×4 mm² sur chaque substrat. Ceci permet en outre de réaliser une statistique sur les lots de cellules comportant 4 plaques, dont potentiellement 64 cellules, et d'identifier les cellules défectueuses (totalement ou partiellement court-circuitées) pour les exclure de la statistique. Pour ce faire, l'électrode transparente supérieure n'est ainsi pas déposée en pleine plaque, mais en présence d'un masque mécanique.

4.1.3.3 Gravure et dépôt des contacts

La délimitation des cellules par le TCO supérieur pourrait paraître suffisante au vu de la différence de conductivité entre le TCO et le silicium amorphe. Cependant, pour éviter toute communication entre cellules, il convient de graver les couches absorbantes pour les séparer parfaitement les unes des autres. La gravure est effectuée par le procédé RIE (Reactive Ion Etching), un procédé utilisant des gaz réactifs activés par plasma.

Plusieurs mélanges de gaz peuvent être utilisés selon les matériaux à graver. Pour une composition donnée du plasma, différents matériaux montrent des vitesses de gravure différentes : lorsque cette différence est importante, il est possible de graver sélectivement un matériau par rapport à un autre. Ainsi, l'ITO de l'électrode supérieure est gravé par le mélange $\text{CF}_3/\text{SF}_6/\text{O}_2$ environ dix fois plus lentement que le silicium, et peut servir de masque pour la gravure du silicium sous-jacent. Environ 30 nm d'ITO sont retirés pendant la gravure des 285 nm d'a-Si:H, ce qui est pris en compte lors du dépôt. La

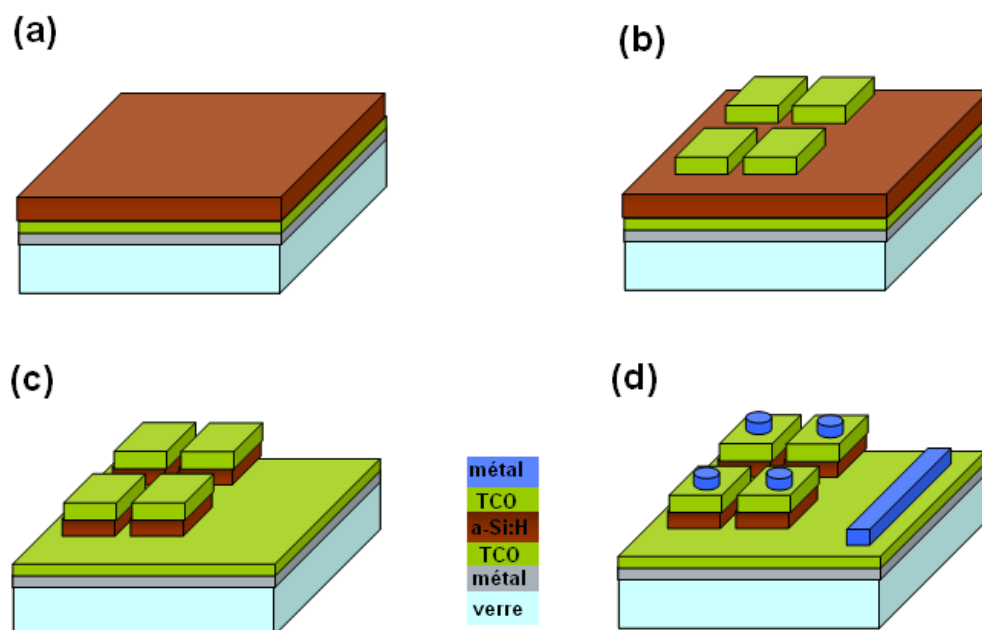


FIGURE 4.4 – Principales étapes de la réalisation des cellules a-Si :H : (a) Dépôt de l'électrode arrière (avec ou sans métal) et du silicium amorphe hydrogéné en pleine plaque (b) Dépôt du TCO avec un masque (c) Gravure du silicium masqué par zones couvertes de TCO (d) Dépôt des contacts

gravure vient ensuite buter sur l'électrode inférieure : le temps total est ajusté de manière à enlever la totalité du silicium non masqué avec un léger dépassement qui n'a pas grande conséquence sur l'électrode inférieure, qui a une cinétique de gravure équivalente à celle de l'ITO. Enfin, la prise de contact est assurée par des plots en aluminium de 0,5 mm de diamètre ainsi qu'une barre métallique pour le contact arrière ; ces éléments sont réalisés par PVD à froid avec masquage. Toutes ces étapes sont résumées sur la Figure 4.4, et un aperçu d'un lot comportant 4 plaques de 16 cellules est donnée sur la Figure 4.5

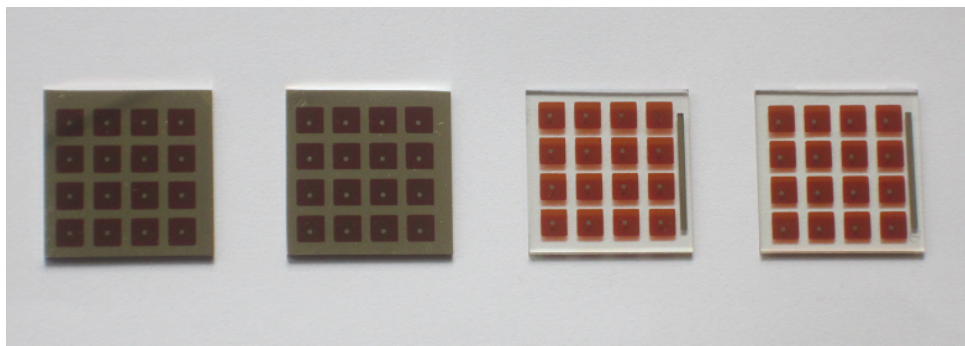


FIGURE 4.5 – Lot de 4×16 cellules solaires photovoltaïques de 0,16 cm² à base de silicium amorphe hydrogéné

4.1.4 Techniques de caractérisation et de modélisation de cellules solaires photovoltaïques

Les cellules réalisées présentent une variabilité non négligeable d'un lot à l'autre. Ceci est dû à la dérive de l'équipement, qui est utilisé par plusieurs personnes pour des procédés différents et subit des maintenances périodiques, à la suite desquelles la vitesse et la qualité des dépôts peuvent varier. Pour cette raison, nous ne comparons pas les cellules réalisées à une seule référence initiale, mais réalisons des échantillons témoins dans chaque lot, qui ne diffèrent des échantillons d'étude que par une étape, les autres étant réalisées en commun. En revanche, la variabilité au sein d'un même lot est généralement très faible, ce qui permet d'évaluer l'impact d'un traitement spécifique sur une partie des cellules : les écarts-types usuels, calculés sur des panels de 10 à 30 cellules, sont de 0,01 V pour le tensions de circuit ouvert, 0,1 à 0,2 mA/cm² pour le courant de court-circuit, 1% pour le facteur de forme et 0,1 à 0,2% pour le rendement. L'écart-type statistique sera mentionné pour toutes les valeurs citées de manière à s'assurer du caractère significatif des différences relevées entre sous-lots, et les courbes présentées seront toujours celles d'une cellule moyenne, représentative du lot en question.

4.1.4.1 Caractéristique $j(V)$ sous éclairement

La principale technique utilisée pour caractériser une cellule solaire photovoltaïque est sa caractéristique courant-tension sous éclairement. C'est cette technique qui permet de calculer la puissance fournie par la cellule et d'en déterminer le rendement.

La caractéristique $j(V)$ est obtenue expérimentalement en appliquant une tension variable aux bornes de la cellule tout en mesurant le courant. Les contacts sont pris sur les plots métalliques au moyen de fines pointes. Le courant est déterminé par la mesure de la chute de potentiel au travers d'une résistance de 100Ω, prise en compte par le système d'acquisition pour corriger la tension aux bornes de la cellule. La densité surfacique de courant, grandeur plus révélatrice de la performance d'une cellule que le courant total, est obtenue par division par la surface exposée à l'éclairement (0,16 cm² pour nos cellules). L'éclairement est celui d'un simulateur solaire qui reproduit le spectre standard AM1.5. L'intensité de la lampe pouvant fluctuer, elle est relevée automatiquement avant chaque mesure, et le courant est corrigé du facteur adéquat pour être ramené à la valeur qu'il prendrait sous l'éclairement standard de 1000W/m². Le banc de mesure se situe dans une salle à l'atmosphère contrôlée et le porte-échantillons est thermalisé à 25°C de manière à

éviter les fortes variations de température, qui peuvent influencer les mesures. Pour les cellules en configuration superstrat, un support est utilisé pour surélever les cellules et prendre le contact par dessous.

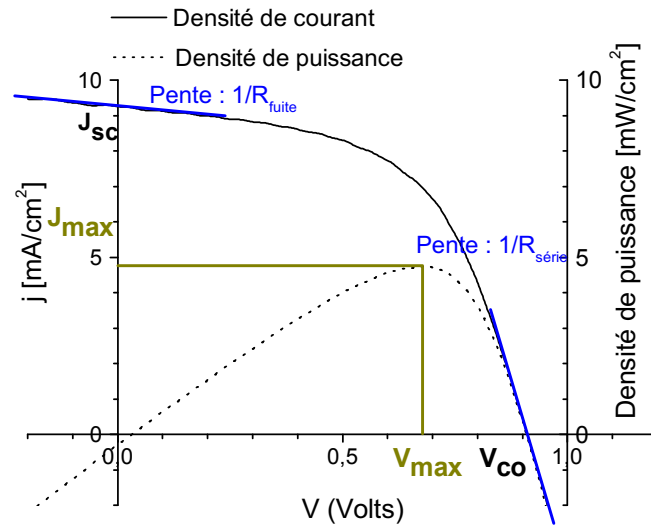


FIGURE 4.6 – Caractéristique $j(V)$ d'une cellule photovoltaïque.

La figure 4.6 montre la caractéristique $j(V)$ d'une cellule en convention générateur ; la cellule fournit une puissance dans le premier quadrant¹. Les intersections avec les axes correspondent à la tension de circuit ouvert ($j = 0$), notée V_{co} , et à la densité de courant de court-circuit ($V = 0$), noté j_{cc} . Les pentes en ces deux points représentent respectivement l'inverse de la résistance série et de la résistance de fuite de la cellule. La puissance fournie par la cellule correspond au produit $V \times j(V)$: elle est nulle si la cellule est branchée en court-circuit ($V = 0$) ou si elle est en circuit ouvert ($j = 0$) ; elle atteint un maximum en un point (v_{max}, j_{max}) . Il est donc essentiel d'ajuster l'impédance de la charge externe pour que la cellule fonctionne à son point de conversion maximal. Le rapport du produit $j_{max} \cdot V_{max}$ sur le produit $j_{cc} \cdot V_{oc}$ est défini comme le facteur de forme et noté FF . Le rendement de la cellule est le rapport de la puissance fournie par la cellule sur la puissance de l'éclairement incident :

$$\eta = \frac{j_{max} \cdot V_{max}}{\Phi_{optique}} = \frac{FF \cdot j_{cc} \cdot V_{co}}{\Phi_{optique}} \quad (4.2)$$

Un facteur de forme élevé va de pair avec une résistance série faible et une résistance

1. On peut aussi présenter les courbes $j(V)$ en convention récepteur, le courant est alors de signe négatif (quatrième quadrant) dans portion de courbe où la cellule délivre de la puissance. Nous avons choisi de passer en convention générateur pour nous affranchir de signes inutiles.

de fuite la plus élevée possible. Les résultats électriques des cellules (V_{co} , j_{cc} , FF , η) sont enregistrés et moyennés pour chaque plaque de 16 cellules après avoir écarté les cellules défectueuses ou trop éloignées de la moyenne.

4.1.4.2 Réponse spectrale

La réponse spectrale permet de caractériser la dimension opto-électronique d'une cellule : en effet, une mesure $j(V)$ ne permet pas de différencier une charge créée par l'absorption d'un photon bleu d'une charge créée par celle d'un photon rouge. La réponse spectrale est une fonction de la longueur d'onde $RS(\lambda)$ définie comme le nombre de paires électron-trou collectées par photon incident de longueur d'onde λ :

$$RS(\lambda) = \frac{j_{cc}(\lambda)}{e\phi(\lambda)} \quad , \quad (4.3)$$

où $\phi(\lambda)$ est le flux incident monochromatique de longueur d'onde λ exprimé en photons par seconde, e est la charge élémentaire et $j_{cc}(\lambda)$ est la densité de courant générée dans la cellule mesurée en court-circuit. On parle aussi d'*efficacité quantique externe*, car une réponse spectrale égale à 1 sur un intervalle spectral donné signifie que tous les photons incidents ont été convertis en une paire électron-trou qui a pu être transférée au circuit extérieur. On peut obtenir le courant de court-circuit d'une cellule en intégrant la réponse spectrale sur le spectre reçu $\Phi(\lambda)$, dans ce cas le spectre solaire AM1.5 :

$$j_{sc} = e \cdot \int RS(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda \quad (4.4)$$

4.1.4.3 Modélisation optique sous OptiLayer/OptiChar et Comsol

OptiLayer et OptiChar sont des logiciels de simulation optique s'appuyant sur la méthode des matrices de transfert, développés dans le but de prévoir la réponse optique d'une structure donnée (OptiLayer) et de caractériser des couches à partir de données spectrophotométriques (OptiChar) [122]. OptiChar est couramment utilisé pour déterminer les lois d'indices de couches simples d'épaisseurs connues déposées sur un substrat connu. Il est possible de suggérer une loi d'indice de forme connue (Cauchy, Lorentz) ou bien de laisser libre la dépendance $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$. C'est cette deuxième option que nous avons utilisée pour éviter tout biais, sachant que les matériaux TCO n'ont pas une loi d'indice conventionnelle, comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre 3.

Pour obtenir des informations relatives à une couche seulement, comme l'absorption dans la couche intrinsèque (et non pas l'absorption totale), ou pour prendre en compte des effets géométriques, OptiLayer est insuffisant. Nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics, un outil dédié à la modélisation de phénomènes physiques par la résolution d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis à partir d'un maillage réalisé par le logiciel. Plus précisément, l'équation d'onde vérifiée par un champ électrique monochromatique $\vec{E}(x, y, z, t)e^{\frac{2i\pi c}{\lambda}t}$ s'écrit

$$\Delta \vec{E} - \frac{2\pi}{\lambda} n(\lambda)^2 \vec{E} = 0 \quad , \quad (4.5)$$

où $n(\lambda)$ désigne l'indice de réfraction complexe du matériau. Les données d'entrée du modèle sont la géométrie et les lois d'indices des matériaux présents dans l'empilement ; on obtient en sortie le champ \vec{E} , la densité de puissance (calculés à différentes positions), l'énergie absorbée par les couches. Ces grandeurs permettent de remonter à la réponse optique et donc aux coefficients de réflexion, transmission et absorption, R, T et A.

4.1.4.4 Modélisation électrique sous AFORS-HET

AFORS-HET (pour Automat FOR Simulation of HETerostructures) est un logiciel libre qui a été développé par le Helmholtz Zentrum Berlin pour la modélisation des cellules solaires photovoltaïques [123]. Ce programme résout les équations de dérive-diffusion à une dimension pour une séquence donnée de matériaux :

$$\begin{aligned} j_n(x) &= en(x)\mu_n E(x) + eD_n \frac{dn}{dx}(x) \\ j_p(x) &= ep(x)\mu_p E(x) - eD_p \frac{dp}{dx}(x) \quad , \end{aligned} \quad (4.6)$$

où j_n et j_p désignent les densités de flux d'électrons et de trous, μ_n et μ_p leur mobilité et D_n et D_p leur coefficient de diffusion. Combiné à l'équation de conservation de la charge et aux équations de continuité pour les électrons et les trous, ce système peut être résolu par approches successives, et c'est l'objet de l'algorithme implémenté dans AFORS-HET. De nombreux paramètres doivent être entrés pour chaque matériau, parmi lesquels figurent permittivité diélectrique, affinité électronique, densités d'états effectives des bandes de valence et de conduction, gap électronique, mobilités des porteurs, concentrations de dopants, densités de pièges. Pour la simulation complète des cellules, les lois d'indices sont également entrées. Le modèle retourne le diagramme de bande de la structure et peut calculer une caractéristique $j(V)$ sous éclairage. Nous nous servons de ce programme pour expliquer l'impact de couches intermédiaires au niveau des interfaces a-Si:H-TCO.

Abordons à présent les problématiques liées à l'électrode transparente. Celle-ci doit avant tout avoir une résistivité minimale et transmettre le rayonnement dans la gamme spectrale absorbée par le silicium amorphe (350-650 nm). D'après l'analyse du chapitre 3, un dopage excessif ou une mobilité trop faible causent une augmentation de l'absorption dans le proche infrarouge, mais dans la gamme concernée, un TCO polycristallin standard (ITO, FTO, BZO, AZO) présentant une densité de porteurs d'environ $7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ne pose pas de problèmes d'absorption. Pour une association en module tandem, une densité de porteurs légèrement moindre serait à préconiser, car la lumière doit traverser plusieurs électrodes transparentes avant d'atteindre l'absorbeur arrière. Le travail optique sur l'électrode avant visera ici plutôt à piéger davantage de lumière dans la couche dite active, le a-Si:H intrinsèque où a lieu la photogénération de porteurs.

4.2 Piégeage optique

4.2.1 Réflecteur arrière

Avant de travailler sur l'optimisation des interfaces, nous avons voulu vérifier que la présence d'un réflecteur arrière permet d'améliorer le rendement des cellules et estimer ce gain. Dans l'architecture présentée en 4.1.1, c'est la cellule à petit gap qui reçoit le réflecteur car elle est située à l'arrière ; nous pouvons néanmoins valider le principe sur une cellule a-Si:H. Le gain attendu s'explique qualitativement par un renforcement de l'absorption dans la couche de silicium intrinsèque grâce à la réutilisation de la part de lumière transmise par la cellule.

Afin d'évaluer le gain potentiel, des simulations sous Comsol (4.1.4.3) ont été réalisées, dans lesquelles nous avons reproduit la géométrie des deux empilements et employé les indices diélectriques des couches réelles, déterminés avec OptiChar au cours d'études matériaux préalables (4.1.3.1 et chapitre 2). La Figure 4.7(a) représente la densité de puissance optique absorbée dans le a-Si:H intrinsèque pour $\lambda = 575 \text{ nm}$ et met en évidence l'établissement d'un système d'interférences plus contrasté faisant apparaître des franges d'absorption plus intenses en présence de 600 nm d'AZO. Le spectre d'absorption (Figure 4.7b) calculé pour le silicium intrinsèque seul montre la nette augmentation de l'absorption dans la gamme 500-650 nm. Par intégration sur le spectre solaire AM1.5, on obtient la valeur du courant maximal photogénéré : 9.48 mA/cm^2 sans réflecteur, 11.2 mA/cm^2 avec réflecteur, soit une différence de 17 % ; il s'agit là d'une valeur maximale théorique

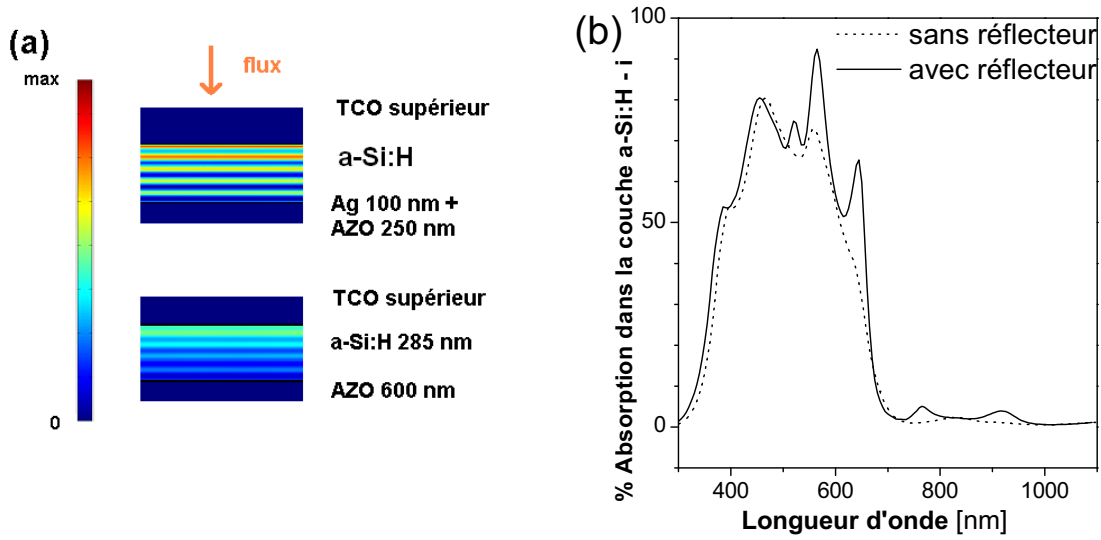


FIGURE 4.7 – (a) Représentation de la densité de puissance absorbée au sein de la couche de silicium amorphe hydrogéné pour $\lambda = 575$ nm (la structure n'est pas entièrement représentée pour mettre en évidence cette zone) (b) Part du rayonnement incident absorbée dans le a-Si:H intrinsèque en fonction de la longueur d'onde (Simulation Comsol, courtoisie d'H. Szambolics)

ne prenant pas en compte les pertes électriques dans la cellule.

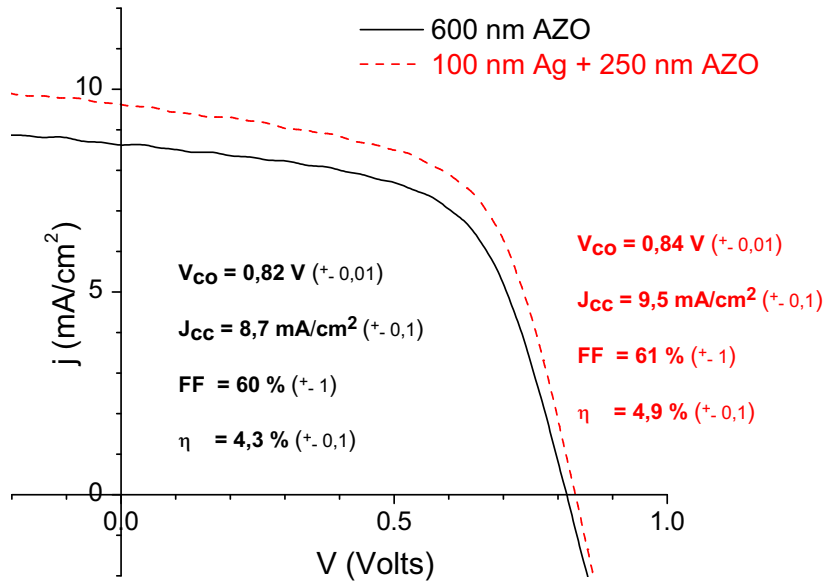


FIGURE 4.8 – Influence du réflecteur arrière sur la caractéristique I-V d'une cellule a-Si:H

La Figure 4.8 montre les courbes $j(V)$ et les performances de deux cellules a-Si:H ne se différenciant que par l'électrode inférieure :

- 600 nm d'AZO dans le premier cas ;
- 100 nm d'argent recouverts de 250 nm d'AZO dans le second cas. L'argent n'est pas laissé au contact du silicium amorphe pour deux raisons : d'une part, ce métal est susceptible de diffuser dans le silicium et de le polluer ; d'autre part, un dioptré où a lieu une réflexion presque totale (98%) correspond à un nœud du champ électrique stationnaire, donc à une interférence destructive. Ainsi, il est préférable d'insérer une couche transparente et conductrice entre le réflecteur et l'absorbeur.

Un gain d'efficacité d'environ 14% est constaté avec le réflecteur, dû principalement à l'augmentation du courant de court-circuit, le facteur de forme restant pratiquement inchangé. La légère augmentation de la tension de court-circuit, bien que peu significative statistiquement ici, pourrait être imputable à l'augmentation du flux effectif de photons (puisque certains photons traversent deux fois l'absorbeur), comme décrit dans [19] : si ce flux augmente d'un facteur C , alors le courant de court-circuit est augmenté de $k_B T \ln C$, ce qui représente dans notre cas moins de 0,01 V.

L'écart entre le courant mesuré et le courant théorique photogénéré est lié au fait que certains porteurs recombinent. Quant à la différence entre les 10% d'amélioration mesurés expérimentalement avec le réflecteur et les 17% attendus, elle peut être liée au fait qu'en présence d'un réflecteur, l'absorption se produit en moyenne plus loin de la couche dopée p (Figure 4.7a), si bien qu'une partie plus importante des trous photogénérés, dont la mobilité est très faible, est perdue.

Ainsi, l'ajout d'un réflecteur sur la face arrière d'une cellule a-Si:H permet de réduire sensiblement les pertes optiques liées à un défaut d'absorption sur une partie du spectre (le "rouge"). Remarquons tout de même que les photons transmis par la cellule avant d'un module tandem ne sont pas perdus, car ils peuvent être convertis par la cellule arrière ; le réflecteur servira donc plutôt à réhausser le courant dans la cellule à petit gap, comme le montre la Figure 4.1. Nous allons à présent explorer une autre voie en tentant de diminuer les pertes par réflexion.

4.2.2 Couche d'adaptation d'indice

4.2.2.1 Principe

Les pertes par réflexion au niveau des cellules solaires ne sont pas négligeables. En effet, le passage de l'air au silicium s'accompagne d'un saut d'indice de réfraction de 1 à 4 environ. Malgré la présence du superstrat en verre (indice 1,5) et du TCO (indice proche de 2 pour les courtes longueurs d'onde, mais beaucoup plus faible pour le rouge et le proche infrarouge lorsque le TCO est très dopé, comme nous l'avons montré dans le Chapitre 3), le coefficient de réflexion moyen calculé pour un empilement standard est de 16% en raison de l'écart important entre le TCO et l'a-Si:H. Un moyen de réduire le coefficient de réflexion est d'insérer une couche d'indice intermédiaire entre le TCO et le silicium amorphe hydrogéné, comme le TiO_2 , oxyde connu pour son indice de réfraction élevé (environ 2,5 dans le domaine visible) [124, 125].

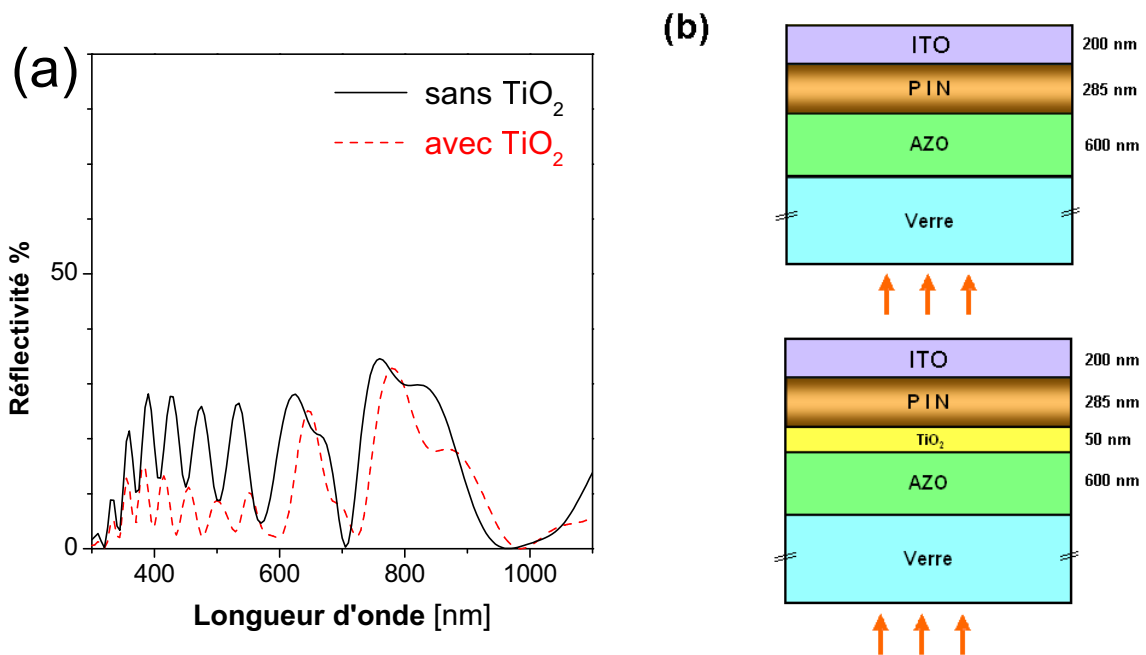


FIGURE 4.9 – Réduction de la réflectivité de l'empilement Verre / AZO / a-Si:H au moyen d'une couche d'adaptation d'indice en TiO_2 de 50 nm d'épaisseur entre le verre de l'a-Si:H : simulation sous OptiLayer.

Une simulation préliminaire a été réalisée sous OptiLayer en utilisant pour le TiO_2 une loi d'indice (n,k) provenant d'une base de données [126]. Le calcul montre qu'on obtient en principe une réduction d'environ un tiers de la réflexion grâce à l'insertion d'une couche de TiO_2 de 50 nm d'épaisseur entre l'AZO et la jonction p-i-n en configuration superstrat, celle-ci passant de 16% à 11% en moyenne sur la gamme spectrale 400-1100 nm (Figure

4.9). Il est donc potentiellement intéressant d'utiliser ce matériau dans une cellule solaire pour augmenter l'absorption dans la couche de a-Si:H intrinsèque et augmenter ainsi le courant photogénéré. Pour avoir un effet optique mesurable, la couche déposée doit avoir une épaisseur d'au moins quelques dizaines de nanomètres. Or, l'oxyde de titane est un mauvais conducteur [127], rendant une telle épaisseur impropre à une bonne conduction des charges au travers de l'empilement. Il est donc nécessaire de doper le TiO_2 pour obtenir une conductivité suffisante. Le dopage du TiO_2 par substitution peut être obtenu avec les éléments situés dans la colonne située à droite de celle du titane : vanadium [128], niobium [129, 130, 131, 132, 133], tantale [134]. Le dopage par le niobium semble le plus prometteur, avec une conductivité atteignant $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$ et une transparence supérieure à 80% dans la gamme 400–1100 nm.

4.2.2.2 Dépôt de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

Le TiO_2 a fait l'objet de nombreuses études pour diverses applications comme les détecteurs, la catalyse, les pigments, l'électronique, la spintronique [127] ; les cellules solaires à colorant (dites de Grätzel [135]) ont pour élément central une couche de nanoparticules de TiO_2 . Son utilisation en tant que matériau transparent conducteur est relativement récente et est stimulée par trois importants avantages de l'oxyde de titane sur l'oxyde d'indium :

- Son constituant principal, le titane, est très abondant dans la croûte terrestre (0,6 %) ; quant au niobium utilisé comme dopant, il est lui aussi beaucoup plus abondant dans la croûte terrestre que l'indium, d'un facteur mille environ. Il s'agit en effet d'un métal largement utilisé pour la fabrication d'aciers résistants [136] ;
- Son indice de réfraction élevé combiné à sa haute transparence dans le proche infrarouge [127] ;
- Sa stabilité chimique, en particulier en environnement réducteur [127].

L'oxyde de titane apparaît principalement sous deux formes cristallographiques : la phase rutile et la phase anatase (Figure 4.10). Les deux phases se présentent comme des réseaux d'octaèdres TiO_6 qui diffèrent par leur distorsion et leur arrangement spatial. La phase anatase se caractérise par une mobilité supérieure et est la mieux adaptée à la réalisation d'une couche transparente et conductrice : des mobilités de l'ordre de celles de l'AZO (autour de $20\text{-}40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sont reportées pour des dopages allant de 1 à 10 % [133]. Ces résultats sont cependant obtenus avec une méthode de dépôt particulière, la PLD (Pulsed Laser Deposition), par croissance épitaxiale sur des substrats cristallins ; la

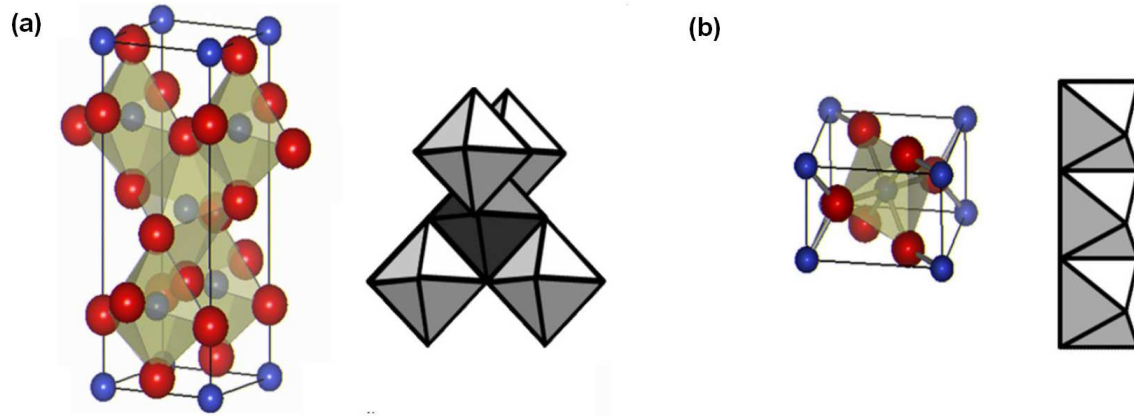


FIGURE 4.10 – Structures cristallines (a) de l'anatase (b) du rutile montrant les arrangements des réseaux octaédriques de TiO_6 (d'après [127]).

croissance directe de couches minces de TiO_2 transparentes et conductrices sur substrat en verre ne donne pas d'aussi bons résultats, avec des résistivités supérieures à $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [132]. Ceci est dû au fait que la formation de la phase anatase requiert la réunion de certaines conditions de température et de concentration en oxygène du gaz de dépôt, et que ces conditions diffèrent selon le substrat utilisé (Figure 4.11) : sur un substrat en verre, une concentration en oxygène supérieure est requise pour obtenir l'anatase.

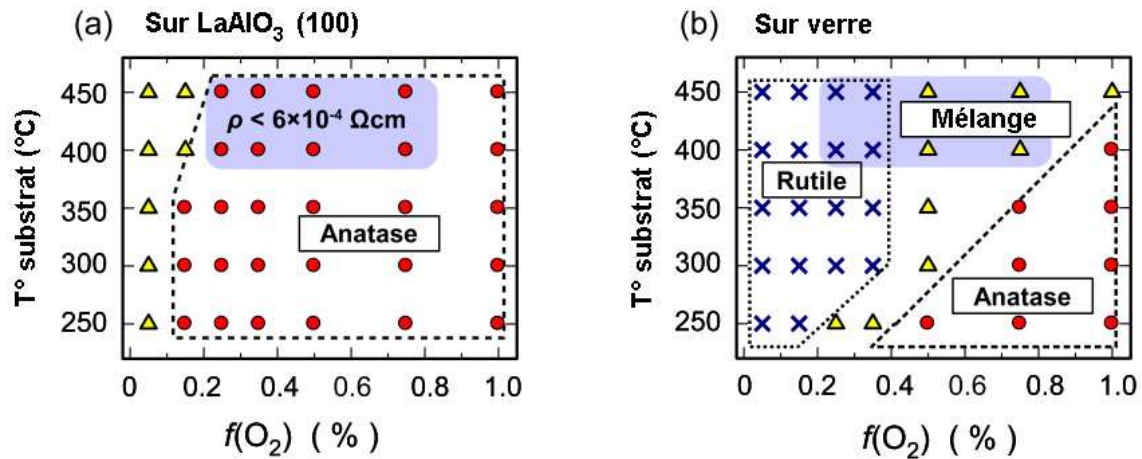


FIGURE 4.11 – Diagramme de croissance de phase du TiO_2 selon deux paramètres : la température (T°) et la fraction d'oxygène ($f(\text{O}_2)$) dans le gaz de dépôt (a) sur substrat de LaAlO_3 (b) sur substrat de verre. La pression totale est de 1 Pa (d'après [132]).

Des dépôts de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ont été réalisés dans l'équipement décrit en 2.1.3 en pulvérisation magnétron DC dans des conditions de dépôt inspirées de [132] : pression totale de 1 Pa, température du substrat durant le dépôt égale à 400°C . Il n'est pas nécessaire d'utiliser des impulsions de tension inverse pour décharger les cibles, qui sont suffisamment conductrices. Celles-ci sont composées d'un mélange de poudres frittées d'oxydes de titane et de niobium dans la proportion 98-2%. Le gaz de dépôt est composé majoritairement

d'argon avec une faible proportion d'oxygène notée $f(\text{O}_2)$.

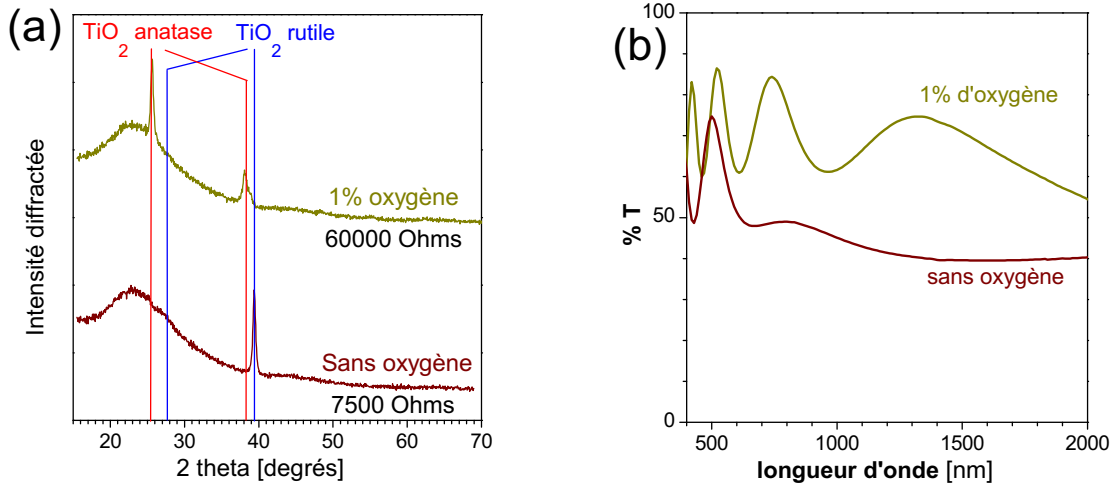


FIGURE 4.12 – (a) Spectres DRX d'échantillons de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ réalisés par PVD magnétron sur verre sans oxygène (bas) ou avec 1% d'oxygène dans le gaz de dépôt ; la résistance carrée de chaque échantillon est indiquée sous le graphe correspondant. Les traits verticaux situent des pics correspondant aux phases rutile (bleu) et anatase (rouge). (b) Spectres de transmission des couches (épaisseur 200 nm)

Les dépôts réalisés sans oxygène ont une résistance élevée (plusieurs milliers d'ohms). Les données DRX confirment que la phase obtenue est la phase rutile ; la mobilité des films est trop faible pour être convenablement mesurée par effet Hall (Figure 4.12a). Leur transparence moyenne dans la gamme 400-1100 nm est de 51%² (Figure 4.12b). Cette faible transparence peut s'expliquer par une précipitation du niobium sous forme de nanoparticules ; cette hypothèse est confirmée par la comparaison du profil d'absorption de la couche avec la forme théorique d'un plasmon provoqué par une particule de Nb dans une matrice de TiO_2 d'après la théorie de la diffusion de Mie (Figure 4.13)

Les dépôts réalisés avec 1% d'oxygène, eux, présentent bien la phase anatase, conformément au diagramme de phase de la Figure 4.11 ; cependant, ils sont encore plus isolants que ceux réalisés sans oxygène, ce qui a probablement pour origine la séquestration des dopants par l'oxygène en excès sous forme d'oxyde de niobium amorphe. Leur transparence se trouve largement améliorée (70% dans la gamme 400-1100 nm), ce qui suggère une meilleure solubilité du niobium dans cette phase. Pour obtenir la phase anatase tout en conservant une densité de porteurs élevée, la solution suggérée par plusieurs auteurs [132, 137] est de procéder en trois étapes :

2. Cette valeur apparemment très basse ne traduit pas seulement une forte absorption, mais aussi la forte réflectivité de l'interface air- TiO_2 due à l'important saut d'indice s'y produisant.

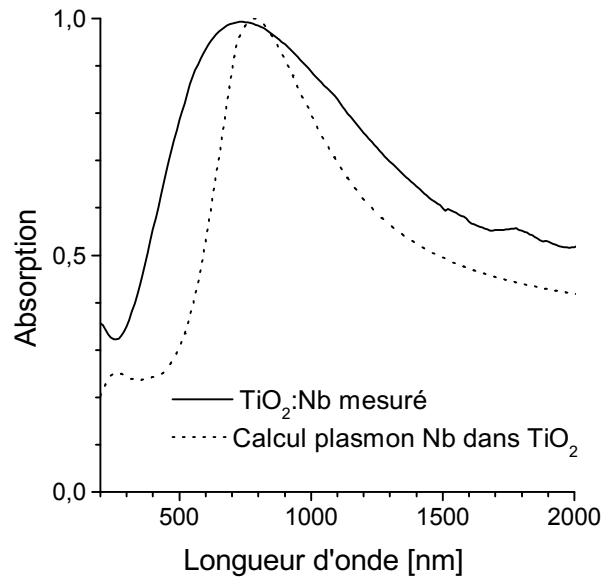


FIGURE 4.13 – Spectres d’absorption (unités arbitraires) expérimental et d’après la théorie de la diffusion de Mie : la section efficace de diffusion S est proportionnelle à $\left| \frac{\epsilon_{Nb} - \epsilon_{TiO_2}}{\epsilon_{Nb} + 2\epsilon_{TiO_2}} \right|^2$

- Dépôt d’une mince couche germe en présence d’oxygène pour initier la croissance dans la phase anatase. Nous ferons une couche de 15 nm avec $f(O_2)=1\%$;
- Dépôt de la couche principale en l’absence d’oxygène de manière épitaxiale au-dessus de la couche germe ;
- Recuit éventuel de l’ensemble 30 minutes à $450^\circ C$.

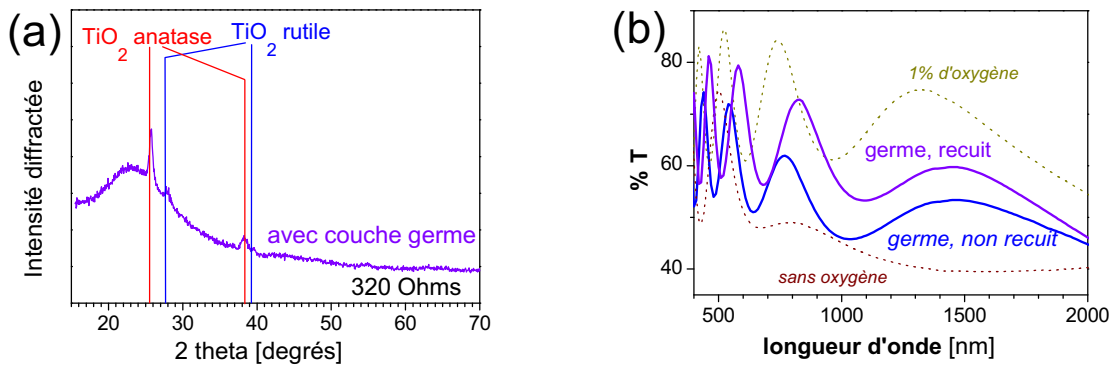


FIGURE 4.14 – (a) Spectre DRX d’une couche mince de $TiO_2:Nb$ déposée par PVD magnétron en deux étapes : couche germe de 15 nm réalisée sous oxygène, puis croissance épitaxiale de la couche principale sans oxygène. Les traits verticaux indiquent des pics choisis correspondant aux phases rutile (bleu) et anatase (rouge). (b) Spectre de transmission de cet échantillon avant et après recuit

	Sans O ₂	O ₂ 1%	Germe	Germe + recuit	AZO Chap. 2
T _{400–1100} [%]	51	70	55	64	83
R _□ [Ω]	7500	60000	320	350	11
10 ⁶ · T ¹⁰ /R _□	0,16	0,47	7,9	33	14900

TABLE 4.1 – Propriétés optoélectroniques (Transmittivité dans la gamme 400–1100 nm, résistance carrée, facteur de mérite) de couches minces de TiO₂:Nb réalisés sous différentes conditions

Cette méthode permet d'obtenir un gain en résistance de plus d'un ordre de grandeur. La phase dominante est la phase anatase, même si des pics de faible intensité correspondant au rutile sont visibles sur le diagramme DRX (Figure 4.14a), traduisant le fait qu'une faible partie des cristaux de la couche germe ne réussissent pas à amorcer la croissance du film dans la phase anatase. Sans recuit, la transparence du film obtenu avec la couche germe n'est que légèrement supérieure à celle de la phase rutile (56%), mais approche après recuit celle du dépôt peu conducteur réalisé entièrement sous oxygène (64%), pour une résistance inchangée (Figure 4.14b). On peut donc supposer que le recuit post-dépôt favorise la dissolution du niobium précipité dans les cristaux d'anatase.

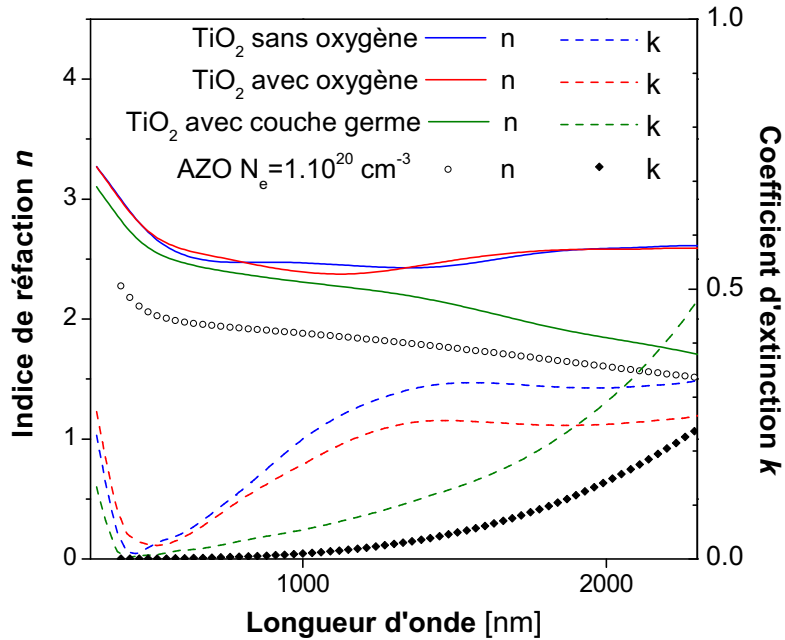


FIGURE 4.15 – Indice de réfraction et coefficient d'extinction des dépôts de TiO₂:Nb déposés sans couche germe (avec ou sans oxygène) et avec couche germe; les indices de l'AZO avec une densité de porteurs de 1.10²⁰ cm⁻³ sont reportés à titre comparatif.

Ainsi, ce procédé de dépôt en deux étapes permet d'améliorer grandement le compromis transparence-conductivité du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$. Les facteurs de mérite (définis en 1.2.1.3) des quatre échantillons décrits ci-dessus sont reportés dans le tableau 4.1. Le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ obtenu avec couche germe et recuit possède un facteur de mérite de $3.3.10^{-5}$, valeur encore éloignée de l'AZO réalisé en partie 2. C'est néanmoins suffisant pour réaliser une couche tampon de quelques dizaines de nanomètres, qui n'a pas besoin d'assurer la conduction latérale sur de longues distances, puisque celle-ci est assurée par le TCO sous-jacent. L'extraction des indices optiques à partir des données spectrophotométriques à l'aide d'OptiChar (4.1.4.3) confirme la valeur élevée de l'indice de réfraction, propice à la réalisation d'une couche d'adaptation optique (Figure 4.15). On constate par ailleurs que seul l'échantillon réalisé en deux étapes avec une couche germe présente une loi d'indice caractéristique d'un TCO (décroissance marquée de n et forte hausse de k dans l'infrarouge), comme celle qu'on observe avec l'AZO. Ceci confirme l'absence de porteurs de type Drude dans les deux premiers échantillons : d'une part, dans la phase rutile (dépôt sans oxygène), où la mobilité est trop faible pour qu'on observe un comportement collectif se traduisant par un écrantage de l'onde incidente ; d'autre part, dans la phase anatase déposée entièrement sous oxygène, qui comporte peu d'électrons dans la bande de conduction. Malgré cela, le coefficient d'extinction relativement élevé dans le visible impose de se restreindre à de petites épaisseurs de ce TCO pour limiter les pertes par absorption.

4.2.2.3 Anti-reflet à base de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

Des échantillons dédiés ont été réalisés suivant les schémas de la Figure 4.9b pour évaluer l'impact réel sur la réflectivité d'une couche de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ de 50 nm d'épaisseur réalisée par la méthode de la couche germe. De manière à pouvoir mesurer avec précision les propriétés optiques des empilements représentés sur la Figure 4.9, les couches minces n'ont pas été masquées ni gravées comme pour la réalisation de lots de cellules³, mais laissées en pleine plaque.

Un fort effet anti-reflet est confirmé expérimentalement, avec une baisse de la réflectivité moyenne de 28% à 18% dans la gamme 400-1100 nm, soit une diminution d'un tiers (Figure 4.16a). La différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par simulation peut être due au fait que les calculs par éléments finis ne permettent pas

3. Il est alors très difficile d'obtenir des spectres reproductibles car il faut focaliser le faisceau du spectrophotomètre au milieu d'une zone de 4 mm de côté

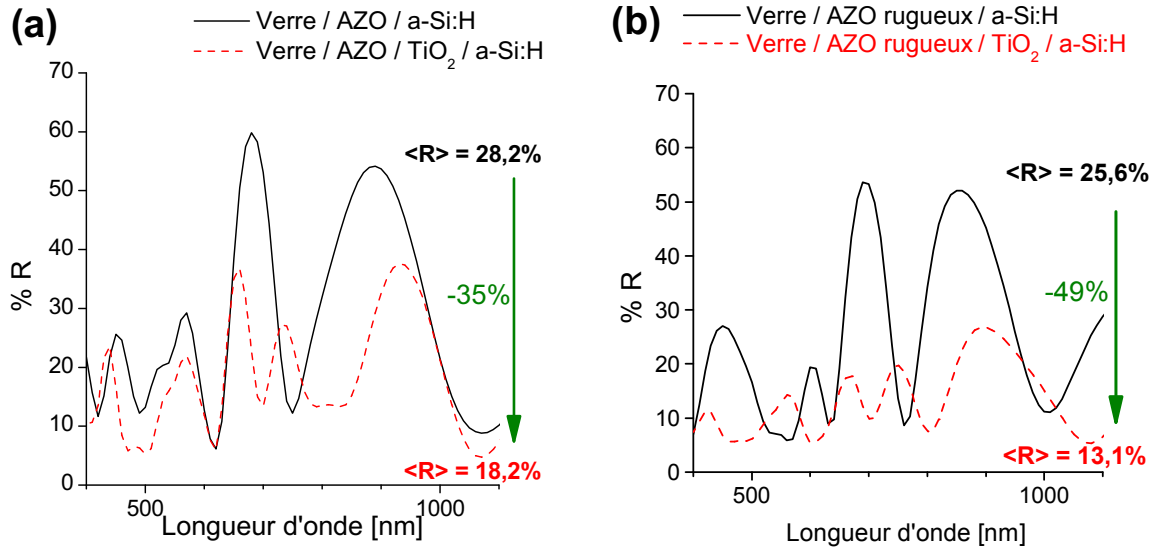


FIGURE 4.16 – Réduction expérimentale de la réflectivité de l'empilement au moyen d'une couche d'adaptation d'indice en TiO₂ : (a) avec une électrode plane (b) avec une électrode texturée

d'intégrer des couches d'épaisseurs macroscopiques comme le substrat de verre (1,1 mm) ; par ailleurs, les épaisseurs expérimentales peuvent toujours différer légèrement des épaisseurs visées. Cependant, l'effet anti-reflet est décrit convenablement, qualitativement et quantitativement en variation relative.

L'effet anti-reflet de la couche d'adaptation d'indice est encore renforcé lorsque l'électrode en AZO est préalablement texturée. La texturation a été obtenue par une attaque chimique de 10 secondes à l'acide chlorhydrique concentré à 0,5% (1.2.1.4). Dans ce cas, la réflectivité moyenne diminue presque de moitié en présence de TiO₂ (Figure 4.16b). En effet, la texturation, dont la dimension caractéristique est de l'ordre de la taille des grains (50 nm, voir chapitre 2), donc très inférieure à la longueur d'onde, crée aux interfaces une zone dans laquelle l'indice effectif perçu par l'onde incidente est une moyenne entre l'indice des deux couches contiguës. Cette zone joue le rôle d'une couche d'adaptation d'indice supplémentaire et contribue à atténuer les sauts d'indice effectif ; il en résulte une diminution de l'intensité réfléchie à toutes les interfaces, et donc du coefficient de réflexion global. On obtient au total une chute de la réflectivité de près de 54% entre l'électrode plane sans TiO₂:Nb et l'électrode texturée avec TiO₂:Nb.

Un lot de cellules solaires a-Si:H en configuration superstrat a été réalisé afin d'évaluer l'efficacité de cet anti-reflet dans un dispositif (Figure 4.17). L'insertion de TiO₂ dans des cellules photovoltaïques ne donne pas l'effet escompté, à savoir une augmentation du courant photogénéré grâce à la mise à profit d'un plus grand nombre de photons. En effet,

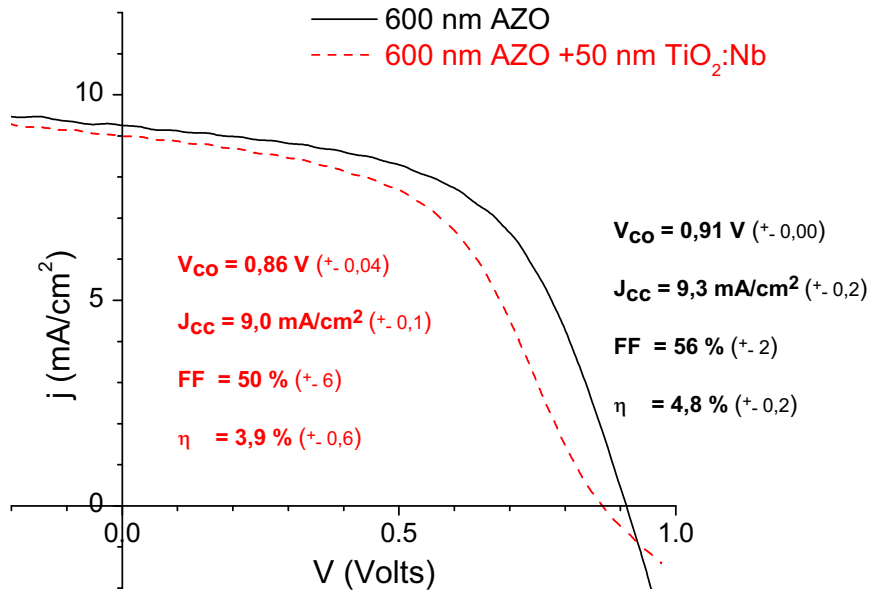


FIGURE 4.17 – Courbes $j(V)$ de cellules a-Si:H avec et sans couche d'adaptation d'indice en TiO₂:Nb.

non seulement le courant de court-circuit n'est pas augmenté, mais le facteur de forme accuse une nette chute à cause de l'apparition d'une seconde inflexion de la caractéristique $j(V)$ aux alentours de la tension de circuit ouvert V_{co} . On parle dans ce cas de *contre-diode*, car la caractéristique obtenue est celle d'un circuit comportant deux diodes en série orientées en sens opposés; la première diode est la jonction p-n de la cellule, et la seconde est un effet parasite se manifestant lorsqu'un des contacts du circuit n'est pas ohmique, ou encore lorsque les mobilités des électrons et des trous sont trop différentes [138]. La présence de cette contre-diode suggère que la diminution du courant n'est pas due à un effet optique, mais au blocage des porteurs à l'interface TiO₂-a-Si:H, qui conduit à une augmentation de la recombinaison des porteurs. Il est notable également que la dispersion des données sur ce lot de cellules, en particulier au niveau du facteur de forme, est beaucoup plus importante que pour les autres lots.

Pour obtenir de meilleurs résultats, nous devons donc travailler sur l'interface TCO-a-Si:H afin d'améliorer le transfert des porteurs de l'absorbeur à l'électrode transparente.

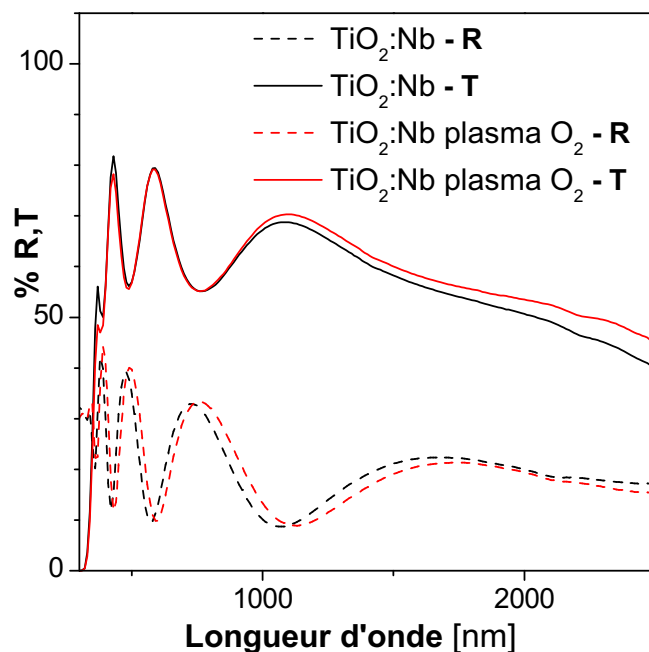
4.3 Optimisation du transport à l'interface TCO–a-Si:H

Un des problèmes cruciaux qui se posent au niveau des interfaces est l'apparition de barrières de potentiel et de zones désertées en raison de trop grandes différences de travaux de sortie entre couches contiguës. Deux conséquences néfastes sont alors observées : la caractéristique $j(V)$ "s'écroule" sur les axes (contre-diode), ce qui cause une forte baisse du facteur de forme et, par conséquent, du rendement ; une partie du photocourant est perdu dans les couches dopées d'où il peine à s'échapper à cause de ces barrières. Une manière de modifier le travail de sortie d'une surface est, comme évoqué dans la section 1.3.1, de lui appliquer un plasma oxydant (hausse du travail de sortie) ou réducteur (baisse du travail de sortie). Dans le lot de cellules en configuration superstrat qui vient d'être décrit, une contre-diode apparaît à l'interface entre le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ et le a-Si:H dopé p. Le travail de sortie du silicium dopé p est proche de 5,5 eV, tandis que celui du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ est de 4,7 eV environ, si bien qu'un traitement plasma sur le TCO aura pour objet de faire augmenter son travail de sortie ; ceci suggère l'utilisation d'un plasma oxydant [90].

4.3.1 Plasma oxygéné à l'interface $\text{TiO}_2\text{:Nb-p}$ a-Si:H

Le traitement au plasma oxygène est réalisé dans le bâti de dépôt d'AZO décrit en 2.1.3. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon puis mis sous vide secondaire. Lors de la manipulation, la tension DC pulsée n'est pas appliquée à une cible, mais au porte-échantillon, si bien que le plasma se forme au niveau de ce dernier. Le plasma est déclenché avec un mélange à parts égales d'argon et d'oxygène maintenus à une pression de 2 Pa (la proportion d'oxygène peut être ajustée une fois le plasma mis en route ; dans un premier temps, nous ne l'avons pas modifiée). L'instabilité du plasma dans cette configuration nous a fait préférer une fréquence de pulsation de 200 kHz, plus élevée que durant les dépôts. Le traitement dure 20 minutes à une puissance de 200 W, ce qui correspond à une tension de 400 V ; de telles valeurs ont été prises pour se placer dans des ordres de grandeurs usuels pour l'équipement. Un réchauffement de l'échantillon jusqu'à environ 80°C est constaté à la fin de l'opération.

Dans un premier temps, les propriétés opto-électroniques de couches de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ de 200 nm d'épaisseur déposées sur verre ont été comparées avant et après le traitement au plasma oxygéné. La Figure 4.18 montre que les spectres de transmission et de réflexion ne sont

FIGURE 4.18 – Influence du plasma oxygéné sur les propriétés optiques du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$

pas affectés par le traitement plasma. Le très léger décalage des franges d'interférences est dû à l'inhomogénéité en épaisseur des dépôts (le faisceau du spectrophotomètre n'englobe qu'une petite portion de l'échantillon). On peut en revanche exclure l'hypothèse d'une abrasion de l'échantillon par le plasma car le décalage se produit vers les grandes longueurs d'ondes, ce qui indiquerait plutôt une augmentation de l'épaisseur. La résistance carrée est elle aussi inchangée, ce qui suggère que l'effet de l'oxygène ne se propage pas à l'intérieur de la couche. Le travail de sortie a été mesuré par KPFM avec la méthode d'étalonnage décrite en 1.3.2. De manière étonnante, le travail de sortie du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ se maintient à une valeur de 4,7 eV avant et après traitement au plasma oxygène, alors qu'on aurait pu s'attendre à une augmentation [90].

Malgré des propriétés optiques et un travail de sortie inchangés, l'effet du plasma oxygéné sur la surface du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ a été testée dans des cellules a-Si:H. Comme pour le lot présenté en 4.2.2.3, une couche de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ de 50 nm d'épaisseur a été déposée sur l'électrode en AZO, puis soumise au plasma oxygéné décrit précédemment, avant le dépôt des trois couches de silicium amorphe hydrogéné formant la jonction p-n. Contre toute attente, l'effet du traitement sur la surface du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ est très sensible sur les résultats électriques des cellules (Figure 4.19) :

- Il n'y a plus de dispersion anormale du facteur de forme, ce qui suggère une stabilisation de l'interface ;

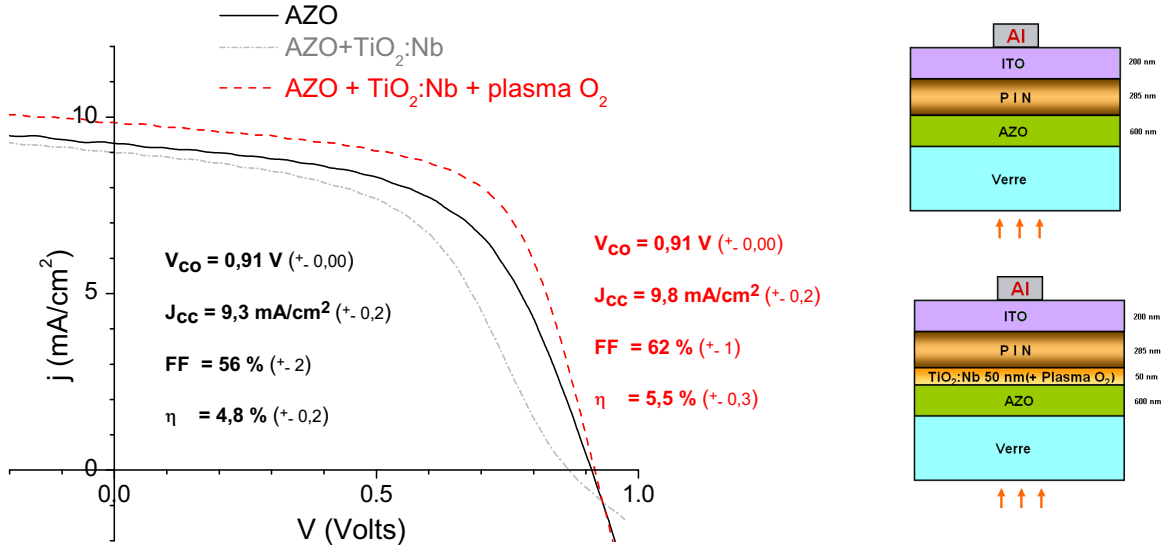


FIGURE 4.19 – Effet de l'application d'un plasma oxygéné sur la couche tampon de TiO₂:Nb sur les résultats d'une cellule a-Si:H

- La contre-diode observée dans la section 4.2.2.3 a complètement disparu, d'où un facteur de forme plus élevé (61%) que sans traitement plasma (50 %). Le facteur de forme est également plus élevé que dans le lot témoin (56%) du fait d'une résistance série abaissée, ce qui montre que l'association de la couche de TiO₂:Nb et du plasma oxygéné permet une amélioration du transport entre le TCO et l'absorbeur.

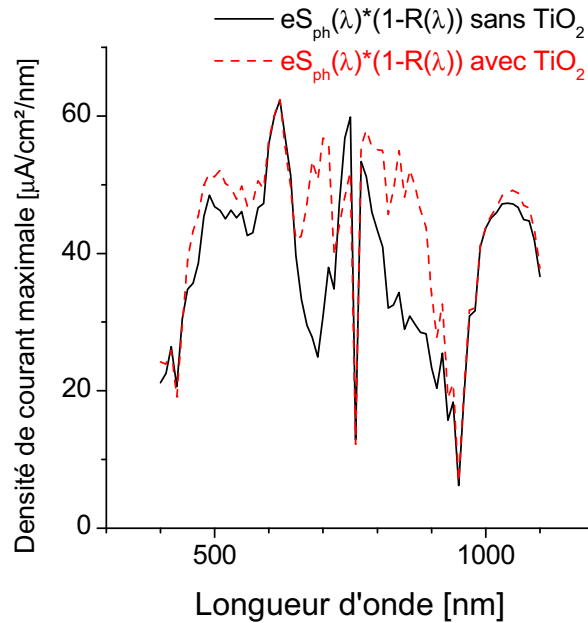


FIGURE 4.20 – Densité de courant *maximale* qu'il est possible d'obtenir compte tenu du coefficient de réflexion, avec et sans couche de TiO₂:Nb

- Le courant de court-circuit est également supérieur de 5,5% à celui des cellules témoins, ce qui s'explique par l'effet antireflet de la couche d'adaptation d'indice. Pour confronter cette valeur aux mesures de réflectivité effectuées en 4.2.2.3, on peut évaluer la densité spectrale de courant *maximale* extractible correspondant aux photons non réfléchis $j_{convertible}(\lambda)$, qui s'exprime :

$$j_{max}(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \cdot eS_{ph}(\lambda) \quad , \quad (4.7)$$

où $S_{ph}(\lambda)$ désigne la densité spectrale de flux de photons de la lumière solaire⁴. La densité de courant maximale avec et sans TiO₂ est représentée sur la Figure 4.20. Dans la gamme spectrale de fonctionnement d'une cellule a-Si:H (400-650 nm), l'augmentation de cette densité suite à l'insertion de TiO₂ est d'environ 6%, ce qui correspond à l'augmentation de courant relevée sur les lots de cellules. On peut retrouver cette augmentation de courant dans les courbes de réponse spectrale présentées sur la Figure 4.21. Les franges d'interférence sont déplacées par l'introduction de la couche de TiO₂:Nb, mais pas par le plasma oxygéné. L'amélioration de l'efficacité quantique externe est assez uniforme sur la gamme spectrale de fonctionnement des cellules, ce qui confirme qu'on a affaire à une seule modification du transport.

L'augmentation simultanée du courant de court-circuit et du facteur de forme aboutissent à une amélioration relative de 13% du rendement moyen des cellules.

Si l'augmentation du courant photogénéré est bien expliquée par l'effet anti-reflet, l'amélioration du facteur de forme demeure inconnue, puisque aucune modification du travail de sortie n'avait été mesurée. Pour tenter de comprendre en quoi l'interface a été modifiée, nous avons réalisé des mesures XPS sur des couches de TiO₂:Nb déposées de la même manière, exposées ou non à un tel plasma. Cette méthode de caractérisation permet d'obtenir une connaissance quantitative de la chimie de l'extrême surface (quelques nanomètres d'épaisseur sont sondés). Les résultats de l'analyse élémentaire sont rassemblés dans le Tableau 4.2 et révèlent l'apparition de nombreux éléments étrangers après le traitement plasma, non présents sur l'échantillon brut.

Ceux-ci proviennent vraisemblablement d'une redéposition d'éléments apportés par des procédés antérieurs réalisés dans le bâti de dépôt. La très forte diminution de la

4. Cette densité spectrale de courant *maximale* est à comparer à la densité spectrale de courant réelle, qui diffère par l'efficacité quantique, dont la dépendance en longueur d'onde est appelée réponse spectrale et notée $RS(\lambda)$:

$$j_{max}(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \cdot eS_{ph}(\lambda) \cdot RS(\lambda) \quad , \quad (4.8)$$

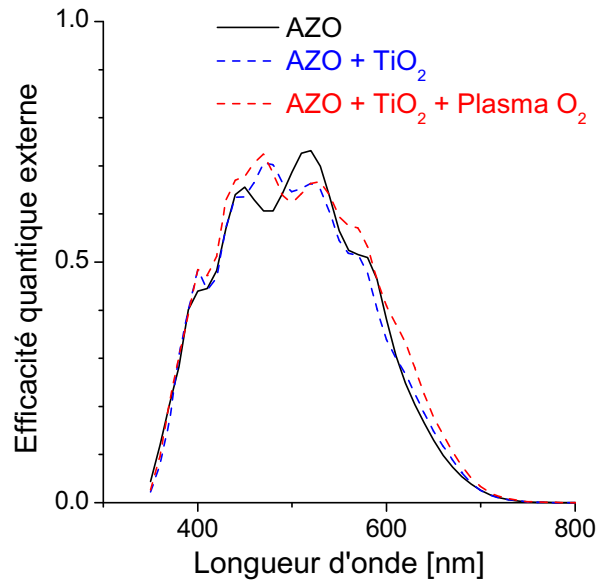


FIGURE 4.21 – Réponse spectrale de cellules a-Si:H en configuration superstrat avec une électrode avant en AZO nu, avec une couche d'adaptation d'indice en $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, et avec cette même couche passée au plasma oxygéné.

	C	O	Ti	Nb	Si	Fe, F, In, Zn, Na, Ca
$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ brut	48,4	36,0	13,7	0,6	-	-
$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ brut + plasma O_2	36,2	43,0	2,6	<0.1	7,5	>0,5 ; au total 10,3

TABLE 4.2 – Analyse élémentaire XPS de couches de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ exposées ou non à un plasma oxygéné

quantité de titane détectée (de 13,7 à 2,6 %) semble indiquer que cette couche redéposée est épaisse de plusieurs nanomètres⁵. En outre, elle est entièrement oxydée, comme l'indique l'augmentation de la proportion d'oxygène. La déconvolution du pic associé à l'oxygène montre que l'oxygène est majoritairement lié à des métaux avant le plasma, alors qu'il forme plutôt des liaisons O-Si et O=C après le plasma. Au vu de l'importante quantité de silicium détectée, on peut penser qu'il s'agit d'une couche d'oxyde de silicium mêlé à d'autres oxydes qui forme la surface de l'échantillon après le plasma. Une telle couche est susceptible de se comporter comme un diélectrique faiblement dopé.

5. Il ne peut pas s'agir de la conséquence de l'attaque de la couche de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, car nous avons montré plus haut que les franges d'interférence mesurées par spectrophotométrie sont quasiment inchangées après l'attaque plasma. Or, la suppression des 50 nm de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ aurait impliqué un chamboulement complet de la figure d'interférence.

Afin d'évaluer l'impact que peut avoir une fine couche diélectrique insérée entre le TCO et la couche de silicium amorphe hydrogéné dopée p, des simulations 1D ont été réalisées sous le logiciel AFORS-HET (4.1.4.4). L'empilement complet des cellules solaires a été reproduit pour mener les calculs, mais seule l'interface qui nous intéresse est montrée sur la Figure 4.22.

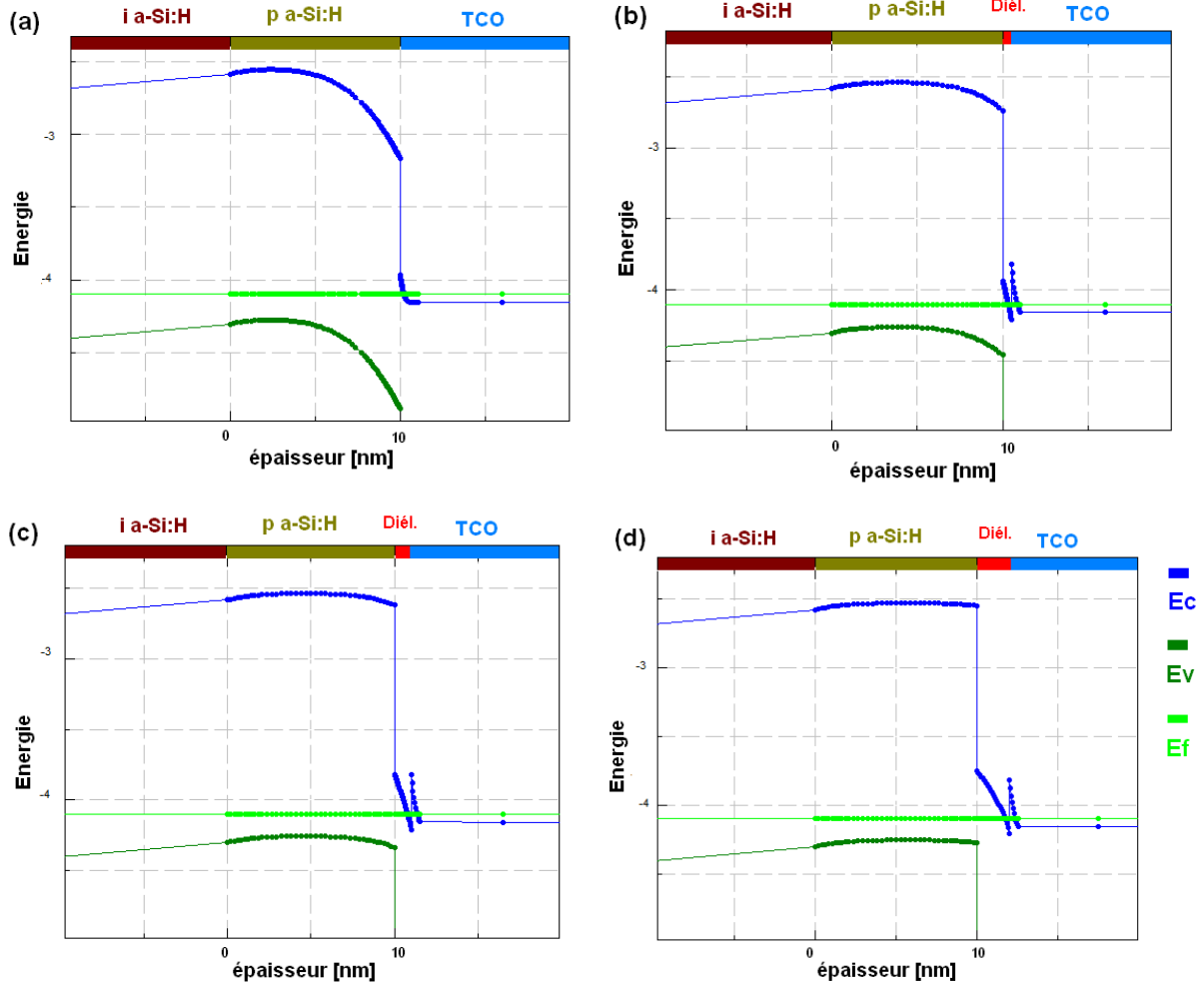


FIGURE 4.22 – Diagrammes de bandes de l'interface a-Si:H-TCO avec une couche diélectrique (pollution) d'épaisseur variable (a) pas de diélectrique (b) 0,5 nm (c) 1 nm (d) 2 nm. Le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ et l'AZO ont une structure de bande quasi-identique, si bien qu'ils ne sont pas différenciés ici. L'affinité électronique de la couche diélectrique a été fixée à 5 eV.

La couche représentée en rouge sur les graphiques correspond à la couche de pollution révélée par XPS. Cette couche n'est pas contrôlée et mal connue, mais nous savons que c'est un mélange de divers oxydes. Nous avons ainsi supposé qu'elle était semblable à un oxyde métallique peu dopé et très peu conducteur. Les simulations montrent qu'une faible épaisseur de ce matériau diélectrique suffit à modifier fortement le diagramme de bandes à l'interface TCO–a-Si:H. En effet, la différence de travail de sortie est encaissée par le silicium amorphe hydrogéné en l'absence de cette couche, causant ainsi une désertion par

les porteurs dans la zone de contact. Or le a-Si: dopé p est un très mauvais conducteur de trous et est extrêmement recombinaison. L'apparition de cette zone désertée peut donc porter préjudice au transport à l'interface. Au contraire, lorsqu'une mince couche de diélectrique est présente, la différence de travaux de sortie est encaissée par cette couche intermédiaire, car sa faible densité de porteurs, associée à une longueur de Debye de plusieurs dizaines, voire centaines de nanomètres, l'empêche d'écranter le champ. Ainsi, il n'y a plus de courbure de bandes dans le a-Si:H dopé p, mais un fort gradient de potentiel dans le diélectrique. La très faible épaisseur de cette couche, autorisant une traversée par effet tunnel, ainsi sa relative conductivité (il ne s'agit pas d'un oxyde pur) permettent une traversée facile par les charges sans provoquer d'augmentation drastique de la résistance série.

Un paramètre important de la couche de pollution reste inconnu : son affinité électronique. La Figure 4.23 montre que ce paramètre n'influe pas notablement sur l'effet décrit plus haut, même en imposant des variations considérables (de 4 à 6 eV). C'est donc l'épaisseur de cette couche qui est déterminante sur sa faculté à réduire la courbure de bandes dans le silicium.

Ainsi, un traitement au plasma oxygéné sur la couche d'adaptation d'indice en $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ permet de s'affranchir d'un défaut de transport à l'interface. Une explication possible a été présentée, dans laquelle les modifications de travail de sortie, non mises en évidence par les caractérisations KPFM, ne jouent pas un rôle déterminant. Nous allons à présent réitérer ce procédé directement sur une électrode en AZO afin de déterminer si les phénomènes observés sont spécifiques à la couche de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ ou bien peuvent au contraire se généraliser.

4.3.2 Plasma oxygéné à l'interface AZO–p a-Si:H

Un protocole de synthèse et d'analyse similaire à celui qui vient d'être présenté avec une électrode en AZO/ $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ a été suivi. Les propriétés optiques de l'AZO après le passage au plasma O_2 sont pratiquement inchangées, comme en témoignent les spectres reproduits sur la Figure 4.24. La disposition inchangée des franges d'interférence dans les spectres de transmission et de réflexion montre que l'épaisseur n'a pas changé notablement, ce qui confirme encore une fois notre hypothèse sur le caractère négligeable de l'abrasion par le

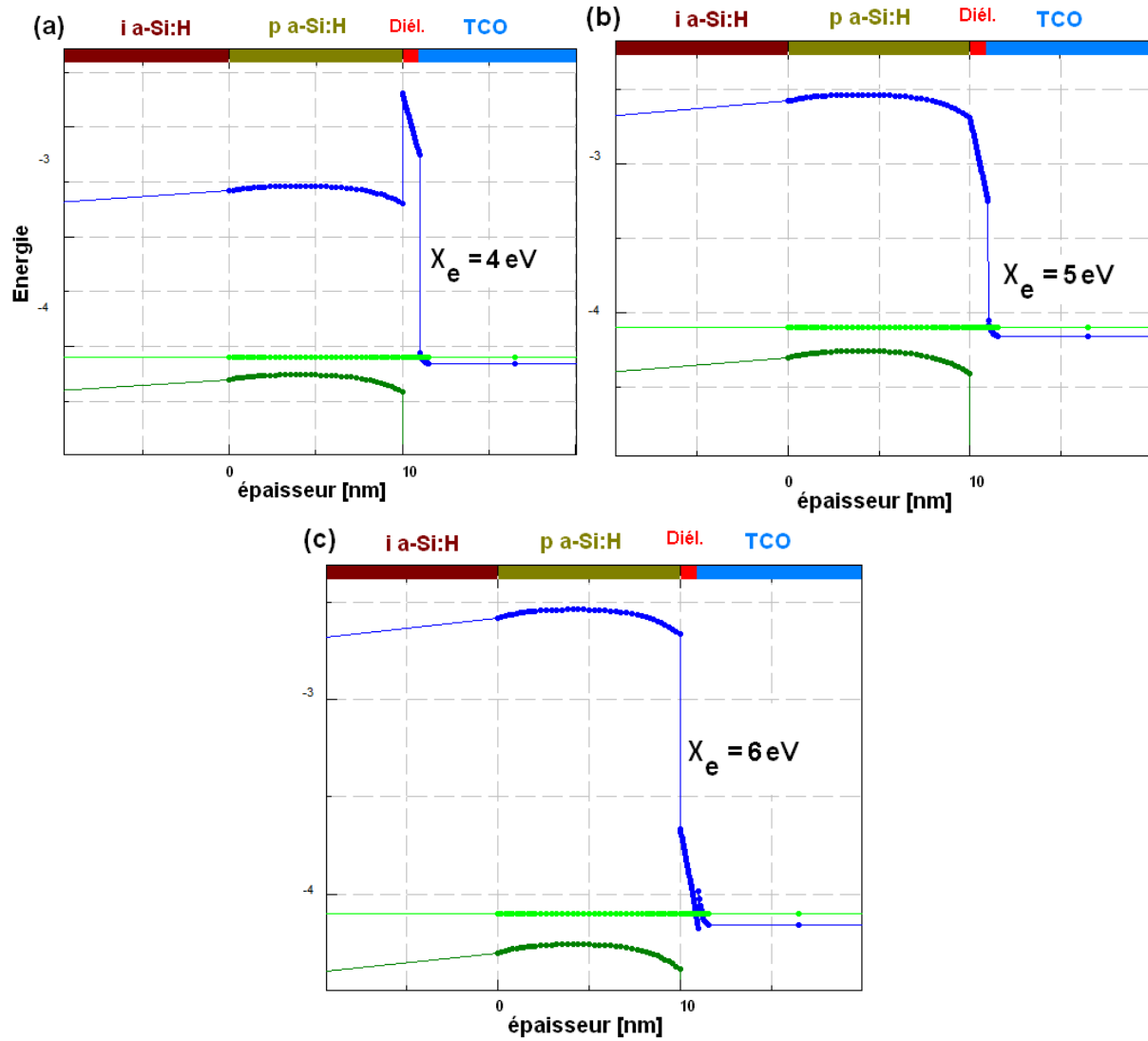


FIGURE 4.23 – Diagrammes de bandes de l'interface a-Si:H–TCO avec une couche diélectrique de 1 nm d'épaisseur et d'affinité électronique χ_e variable (a) $\chi_e = 4$ eV ; (b) $\chi_e = 5$ eV ; (c) $\chi_e = 6$ eV.

plasma.

En revanche, si la résistance des couches est inchangée, le travail de sortie d'une couche d'AZO exposé au plasma, mesuré par KPFM, accuse une nette augmentation, passant de 4,6 eV à 5 eV (Tableau 4.3). Pour tenter d'accentuer encore cette variation, un plasma d'oxygène pur a été appliqué sur une autre couche d'AZO, mais la variation du travail de sortie s'est avérée moindre (4,9 eV). Ceci peut s'expliquer par une contribution de l'effet d'abrasion de l'argon, qui agirait en synergie avec l'oxygène pour modifier la surface. Nous sommes donc revenus au plasma argon-oxygène pour la synthèse des lots de cellules, celui-ci étant plus aisé à maintenir.

Les mesures de travail de sortie, réalisées par sonde de Kelvin microscopique, ont été

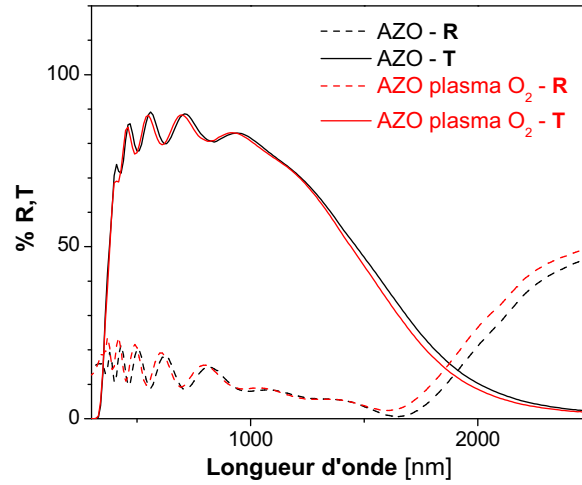


FIGURE 4.24 – Effet du plasma oxygéné sur les propriétés optiques d'une électrode en AZO de 600 nm d'épaisseur.

	R_{\square} [Ω]	Φ_{sortie} [eV]
Pas de plasma	25	$4,6 \pm 0,05$
Plasma $O_2 + Ar$	26	$5,0 \pm 0,02$
Plasma O_2	27	$4,9 \pm 0,03$

TABLE 4.3 – Caractéristiques électroniques de l'électrode transparente en AZO avant et après traitement plasma oxygéné.

répétées à plusieurs intervalles (une semaine à un an), et aucune évolution du travail de sortie dans le temps n'a pu être mise en évidence. La modification de surface provoquée par le plasma oxygéné est donc stable dans le temps. Avec leur travail de sortie élevé, les électrodes en AZO exposées au plasma argon-oxygène sont ainsi de bonnes candidates à une insertion en face p d'une cellule solaire a-Si:H. Un lot de cellules en configuration superstrat scindé en deux sous-lots a été réalisé pour évaluer l'effet de ce traitement sur la qualité de l'interface AZO- p . Comme le montre la Figure 4.25, le plasma oxygéné n'a pas l'effet escompté sur la caractéristique courant-tension de la cellule : on assiste à l'apparition d'une contre-diode modérée qui n'est pas présente sans traitement plasma. Ceci qui provoque une notable diminution du facteur de forme et, par conséquent, du rendement.

Cette contre-diode ne peut pas s'expliquer par la modification observée du travail de sortie : au niveau de cette interface, un travail de sortie supérieur devrait, au contraire,

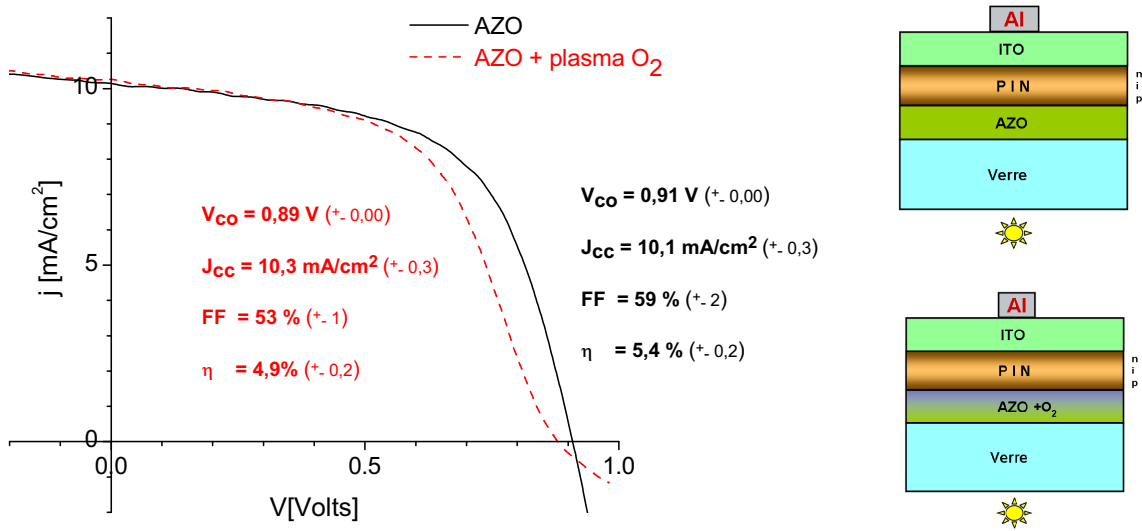


FIGURE 4.25 – Effet de l'application d'un plasma oxygène à l'électrode en AZO côté p sur les performances d'une cellule a-Si:H (a) cellule témoin en configuration superstrat (b) cellule traitée au plasma argon-oxygène au niveau du contact AZO- p a-Si:H

	C	O	Zn	Al	Si	Fe, F, In
AZO brut	39,3	32,2	27,0	1,5	-	-
AZO brut + plasma O ₂	30,5	46,0	10,4	1,0	6,5	>0,3 ; au total 5,6

TABLE 4.4 – Analyse élémentaire XPS de couches d'AZO exposées ou non à un plasma oxygéné.

faciliter l'échange électrons-trous par la réduction de la barrière de potentiel. L'analyse chimique réalisée par XPS (Tableau 4.4) indique encore une pollution de la surface par des éléments tels que le silicium et le fer, présents dans la chambre de dépôt du fait de l'historique de l'équipement. Il est toutefois étonnant que, dans le cas du TiO₂, l'apparition de cette couche polluée ait résolu le problème de contre-diode, alors que sur l'AZO, elle le provoque.

On peut avancer diverses hypothèses pour rendre compte de cette divergence entre la surface de l'AZO et celle du TiO₂:Nb :

- Il est possible que le bâti de dépôt, et en particulier le porte-substrat, ait été dans un état de propreté différent, provoquant des dépôts différents. Certains éléments présents après plasma sur le TiO₂:Nb sont en effet absents sur l'AZO.
- Par ailleurs, l'examen de l'évolution de la proportion du métal majoritaire (zinc ou titane) avant et après le plasma permet de comparer les épaisseurs de pollution

déposées dans les deux cas. En effet, la sensibilité de technique XPS décroît exponentiellement avec la profondeur, avec une longueur caractéristique de l'ordre de trois nanomètres. En d'autres termes, un atome de zinc situé 3 nm en-dessous de la surface a une probabilité environ 2,7 fois⁶ inférieure d'être détecté qu'un atome de zinc situé à la surface. Après le traitement plasma, la proportion de zinc passe de 27% à 10% (rapport : 2,7), tandis que celle de titane passe de 13,7% à 2,6% (rapport : 5,3). Ceci signifie que la couche de pollution est plus épaisse sur le TiO₂, puisque le titane est davantage écranté que le zinc.

- L'affinité de l'oxyde de titane pour certains éléments peut être différente de celle du zinc, ce qui mènerait à des arrangements chimiques différents.

Les moyens à notre disposition ne permettent pas de valider ou d'infirmer ces hypothèses. Une conclusion pourra néanmoins être retenue : l'effet d'un traitement de surface ne se résume pas à la variation de travail de sortie qu'il induit, et un même traitement sur différentes surfaces peut avoir des effets inverses. Pour pousser un peu plus loin l'exploration des traitements plasma, nous pouvons à présent considérer la deuxième interface TCO-silicium présente dans nos cellules, du côté n de la jonction.

4.3.3 Plasma hydrogéné à l'interface AZO–n a-Si:H

Le travail de sortie du silicium dopé n est proche de 4 eV, tandis que celui de l'AZO est de 4,7 eV environ, si bien qu'un traitement plasma sur le TCO aura pour objet de faire baisser son travail de sortie. Pour ce faire, il faut utiliser un gaz réducteur comme l'hydrogène. Puisque le plasma ne peut être réalisé qu'après le dépôt de l'électrode, du côté n dans ce cas, il faut se placer en configuration substrat de manière à ce que la couche dopée par laquelle entre la lumière reste la couche p.

Le traitement au plasma hydrogène est réalisé dans le bâti de dépôt PECVD décrit en 4.1.3.1. L'échantillon est introduit dans la chambre par l'intermédiaire du sas de chargement et le vide secondaire est rapidement restauré. De la même manière que pour le plasma oxygène, les conditions de température et de pression choisies sont celles d'un procédé courant dans l'équipement : le dépôt de silicium amorphe hydrogéné. Le substrat est porté à 150°C par un balayage à l'argon, puis la chambre est purgée ; enfin un flux d'hydrogène permettant d'obtenir une pression de 1 Torr (1,3 mbar) est établi et le plasma

6. soit $\exp(1)$

RF est enclenché. Le traitement dure 15 minutes à 30 W.

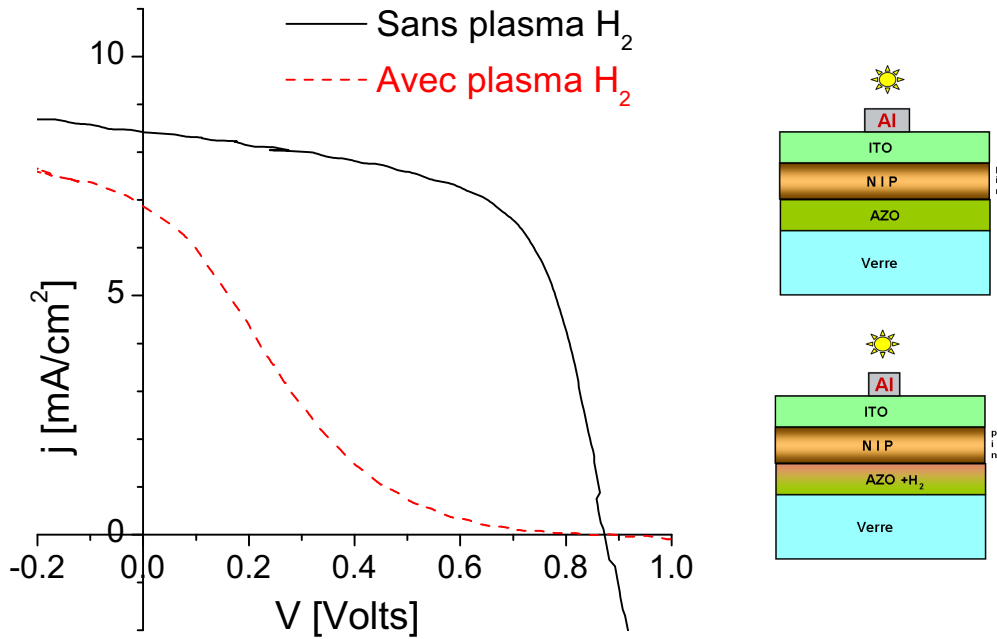


FIGURE 4.26 – Effet de l'application d'un plasma hydrogène à l'électrode en AZO côté n sur les performances d'une cellule a-Si:H : cellule témoin en configuration substrat (trait plein) et cellule traitée au plasma hydrogéné au niveau du contact AZO- n a-Si:H (pointillé)

L'impact du plasma H_2 sur les propriétés optiques de l'AZO est comparable à celui du plasma O_2 : on ne constate pas de modification majeure. De même, la résistivité reste inchangée. En revanche, le travail de sortie de l'AZO est bien abaissé d 4,7 eV à 4,35 V. Au niveau des lots de cellules, on observe une détérioration des caractéristiques $j(V)$ encore plus marquée qu'avec le plasma oxygène : le facteur de forme chute à moins de 25% en raison d'une contre-diode très forte (Figure 4.26). Les analyses XPS ne diffèrent pas qualitativement de celles des échantillons exposés au plasma hydrogéné, avec l'apparition d'éléments étrangers, en quantité toutefois moindre.

Une possibilité quant à l'origine de ces contre-diodes lorsque le TCO arrière est de l'AZO est qu'elles apparaissent à cause d'une détérioration de la prise de contact à l'arrière de la cellule. Le contact est pris par une barre d'argent déposée sur le TCO après que celui-ci a été dénudé du silicium amorphe par gravure RIE. Dans tous ces lots, la surface sur laquelle le métal est déposé a donc été exposée à un plasma O_2/H_2 , puis à un plasma RIE (oxydant). Pour discriminer l'éventuelle incidence de ces procédés, nous avons synthétisé un lot sur électrode arrière Ag/AZO réalisant quatre historiques différents au niveau du contact arrière, au moyen de masquages sélectifs (Figure 4.27) :

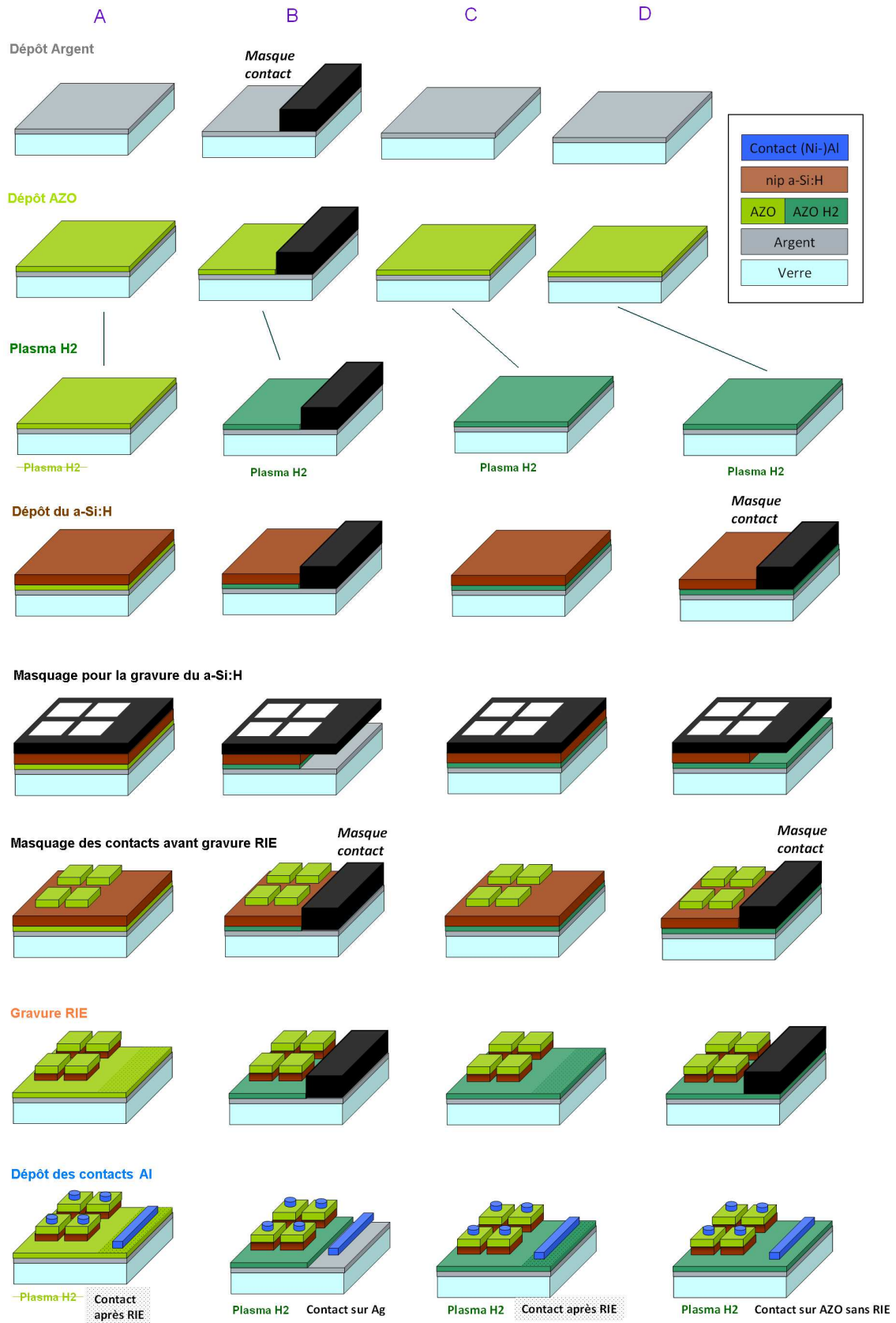


FIGURE 4.27 – Récapitulatif des étapes de réalisation d'un lot de cellules a-Si:H pour l'étude de l'influence de la prise de contact arrière

- Un échantillon témoin a été déposé de la manière habituelle sans plasma hydrogène : un seul masquage au moment du dépôt du TCO supérieur pour déposer seize carrés de $4 \times 4 \text{ mm}^2$. Le contact arrière est ainsi pris sur de l'AZO qui a vu un plasma de gravure RIE. Les autres échantillons reçoivent un traitement au plasma H_2 sur l'AZO arrière ;
- Le second échantillon reçoit un masquage supplémentaire au moment du dépôt de l'AZO sur le réflecteur arrière, de manière à ce que la zone du contact ne soit pas recouverte d'AZO. Le contact arrière est ainsi pris directement sur le métal, qui reçoit le plasma hydrogène sans être détérioré. Le métal est à nouveau masqué au moment de la gravure RIE car il serait détruit par celle-ci.
- Le troisième échantillon est semblable au premier hormis le plasma H_2 sur l'AZO. Le contact arrière est donc pris sur de l'AZO ayant subi un plasma hydrogéné, puis un plasma de gravure ;
- Le dernier échantillon est masqué au niveau du contact arrière avant la gravure RIE, de manière à prendre contact sur de l'AZO n'ayant vu que le plasma hydrogène, et non pas la RIE.

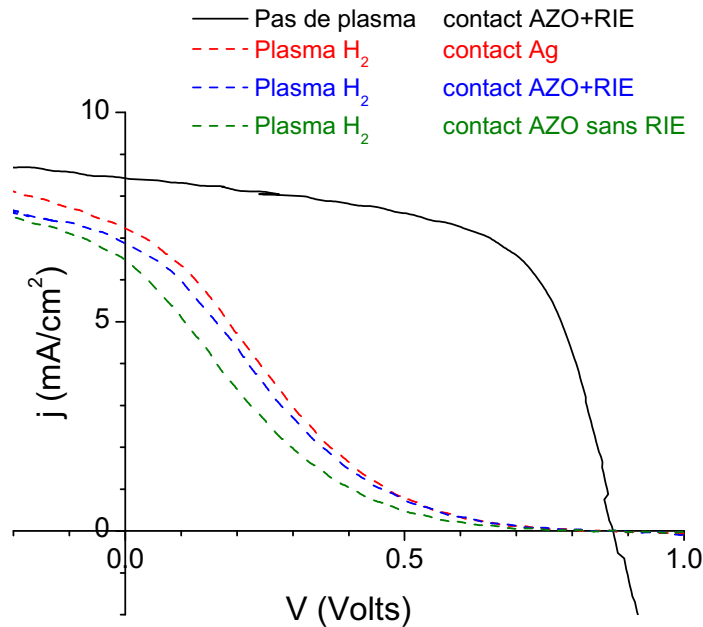


FIGURE 4.28 – Caractéristiques $j(V)$ de cellules a-Si:H ayant reçu un traitement plasma hydrogéné avec différentes prises de contact sur l'électrode arrière.

Les caractéristiques $j(V)$ des cellules solaires sont rassemblées sur la Figure 4.28 : pour les trois échantillons passés au plasma hydrogène, on observe une contre-diode très forte, indépendamment du contact pris à l'arrière. Celui-ci ne joue donc aucun rôle dans

l'apparition de la contre-diode suite à l'application du plasma hydrogène.

A ce stade, il est utile de remarquer que, dans toutes les expériences décrites plus haut, le traitement plasma est suivi d'une remise à l'air. Celle-ci est la plupart du temps inévitable, car l'échantillon doit être transféré vers un autre équipement ou le lot doit être scindé en échantillons d'intérêt et témoins⁷. On peut donc se demander si ce n'est pas cette remise à l'air qui est à l'origine des contre-diodes, plutôt que le traitement plasma lui-même. Le plasma hydrogène donne l'occasion de tester cette hypothèse, car il est réalisé dans le même équipement que la couche de silicium qui le suit immédiatement.

Dans cette optique, deux demi-lots ont été réalisés séparément, de manière à éviter une remise à l'air entre l'éventuel plasma et le dépôt du silicium amorphe ; ils ont été réalisés consécutivement afin de minimiser la dérive des procédés. Les substrats de verre + AZO provenant d'un même dépôt sont séparés en deux groupes, dont seul le second reçoit un traitement plasma de 30 minutes avant le dépôt du silicium amorphe.

En l'absence de remise à l'air entre le plasma hydrogène et le dépôt du silicium amorphe hydrogéné, aucune contre-diode n'apparaît, et on constate une amélioration légère, mais significative du rendement provenant surtout d'une baisse de résistance série entraînant une augmentation du facteur de forme (Figure 4.29a). L'expérience a été reproduite en présence d'un réflecteur arrière et donne des résultats similaires, avec une amélioration du rendement de l'ordre de 5% dans les deux cas, provenant d'une augmentation du facteur de forme.

Cette amélioration ne peut pas provenir d'un effet optique puisque les spectres de transmission des couches avant et après plasma sont identiques ; par ailleurs, le facteur de forme témoigne plutôt d'une baisse de la résistance série et/ou d'une augmentation de la résistance de fuite, donc d'une amélioration des contacts entre les couches.

Ainsi, l'application préalable d'un plasma hydrogène avant le dépôt du silicium amorphe hydrogéné, méthode facile à mettre en œuvre *in situ*, permet d'améliorer la collecte des charges en abaissant le saut de travail de sortie à l'interface TCO–a-Si:H.

7. Rappelons qu'en réalisant collectivement toutes les étapes communes, on minimise le panel de différences possibles entre les échantillons d'un même lot. La variabilité du procédé d'un lot à l'autre rend délicates les comparaisons entre lots distincts.

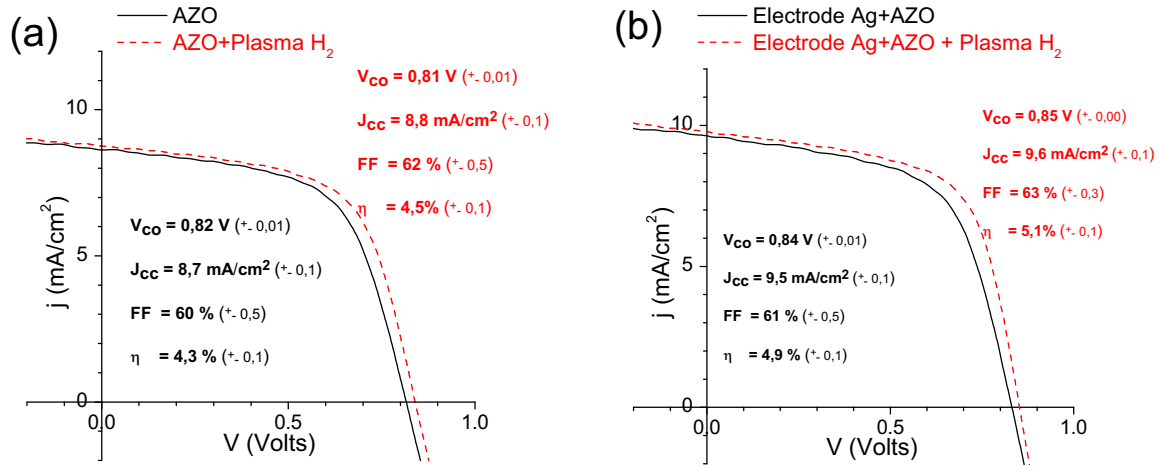


FIGURE 4.29 – Caractéristique $j(V)$ de cellules a-Si:H ayant subi un plasma hydrogéné sur leur électrode en AZO côté n, mais sans remise à l'air préalable au dépôt a-Si:H (a) sans réflecteur arrière (600 nm d'AZO); (b) avec réflecteur arrière (100 nm d'Ag + 250 nm d'AZO).

Les expériences présentées ci-dessus ont prouvé qu'il est crucial que les surfaces exposées au plasma ne soient pas exposées à l'air avant d'être recouvertes. L'apparition des contre-diodes observées lorsqu'il y a eu remise à l'air n'est pas le fait du traitement plasma lui-même, mais plutôt de l'exposition à l'atmosphère. Ces modifications de surface surviennent rapidement, car même un transfert de quelques minutes suffit à contaminer la surface. Un examen plus approfondi des phénomènes d'interfaces nécessiterait de pouvoir transférer les échantillons d'une chambre à l'autre sans remise à l'air, ou tout du moins sans exposition aux gaz réactifs (oxygène), à l'eau et aux impuretés organiques. Des auteurs ont révélé des variations du travail de sortie considérables après exposition à l'air : de 6,9 eV à 5,7 eV pour le MoO₃ [82], de 7 eV à 5,3 eV pour le V₂O₅ [83], deux oxydes étudiés pour leur travail de sortie particulièrement élevé. Ces variations sont détectables après quelques minutes, si bien qu'on peut supposer qu'elles se produisent dès la remise à l'air.

Les oxydes de métaux de transition sont justement très étudiés pour réaliser de minces couches d'adaptation du travail de sortie (voir en 1.3.3). Nous avons pu réaliser pour nos dispositifs de minces couches de WO₃, un autre oxyde à fort travail de sortie.

4.3.4 Adaptation du travail de sortie au moyen d'une couche tampon en oxyde de tungstène

Le travail de sortie de l'oxyde de tungstène non exposé à l'air ambiant est parmi les plus élevés qu'on puisse trouver : jusqu'à 6,7 eV environ [84], à comparer à ceux de l'AZO (4,7), de l'a-Si:H dopé n (4 eV) et p (5,5). Les valeurs de travaux de sortie mesurées sur ce matériau varient sur une large fourchette de 5 à 6,7 eV, selon la méthode de dépôt employée et les conditions de mesure [139]. En particulier, le travail de sortie du WO_3 diminue de plus de 1 eV suite à son exposition à l'atmosphère ; un séjour dans le vide secondaire peut aussi modifier fortement ses propriétés de surface, dans la mesure où elle adsorbe facilement des espèces chimiques gazeuses, ce qui en fait un matériau intéressant pour fabriquer des senseurs. Malgré cette variabilité, le WO_3 a toujours un travail de sortie élevé et est connu comme un bon injecteur de trous dans les dispositifs organiques (OLED, cellules solaires) [140, 141], où il permet d'obtenir des gains sensibles en rendement. Nous n'avons toutefois pas relevé d'utilisation de ce matériau dans des cellules solaires inorganiques.

Des couches minces (10 nm) de WO_3 ont été réalisées par PVD magnétron sur verre et sur verre+AZO pour le laboratoire⁸ et intégrées dans un lot cellules solaires a-Si:H en configuration superstrat. Le travail de sortie du WO_3 déposé sur AZO, mesuré à l'air par KPFM, vaut 5,3 eV, une valeur située dans la fourchette basse de la littérature, mais néanmoins suffisamment élevée pour pouvoir présenter un intérêt potentiel en tant que couche tampon d'adaptation du travail de sortie entre la couche de silicium amorphe dopée p et l'électrode transparente.

La Figure 4.30 présente les caractéristiques $j(V)$ des cellules témoin et des cellules comportant une couche tampon de 10 nm de WO_3 : le courant de court-circuit est très nettement augmenté grâce à cette couche, passant de 9,3 mA/cm² à 10,5 mA/cm², soit une augmentation de 13%, relevée également au niveau de rendement (de 4,8% à 5,5%). La tension de circuit ouvert et le facteur de forme restent inchangés. On ne peut pas expliquer une si forte hausse du courant par un effet anti-reflet comparable à celui décrit en 4.2.2.3, car la différence d'indice entre le WO_3 [126] et l'AZO (3.1.3.2) est bien moindre que celle qui avait permis une hausse de 6% ; or, on mesure ici une hausse de 13% du courant. Ceci est confirmé par l'allure de la courbe de réponse spectrale, présentée sur la Figure 4.31, qui ne montre qu'un léger décalage de la figure d'interférence vers les grandes longueurs

8. Courtoisie de Cédric Giroud-Garampon

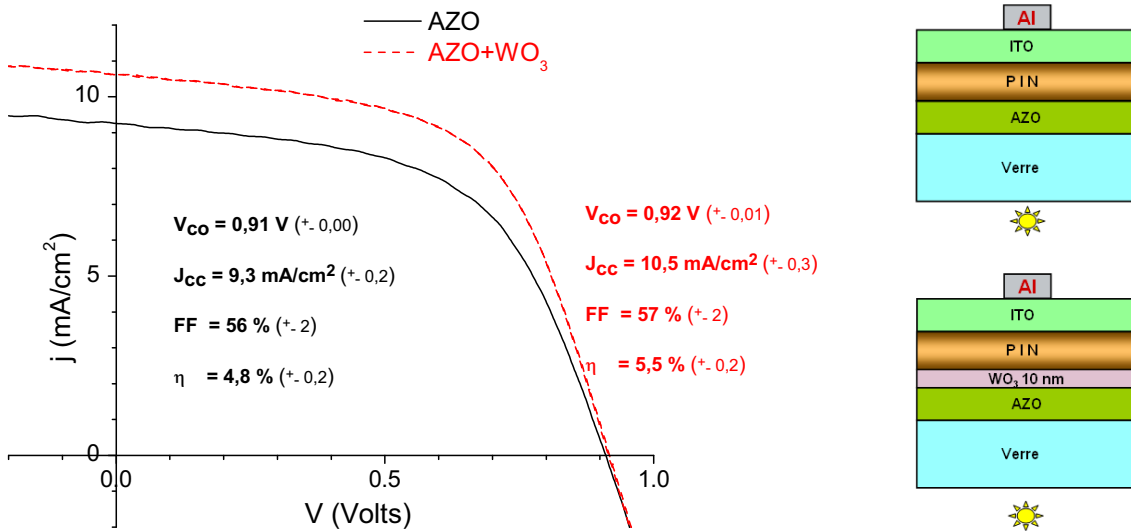


FIGURE 4.30 – Effet de l'insertion d'une couche de WO₃ à travail de sortie élevé (5,3 eV) sur le fonctionnement d'une cellule a-Si:H

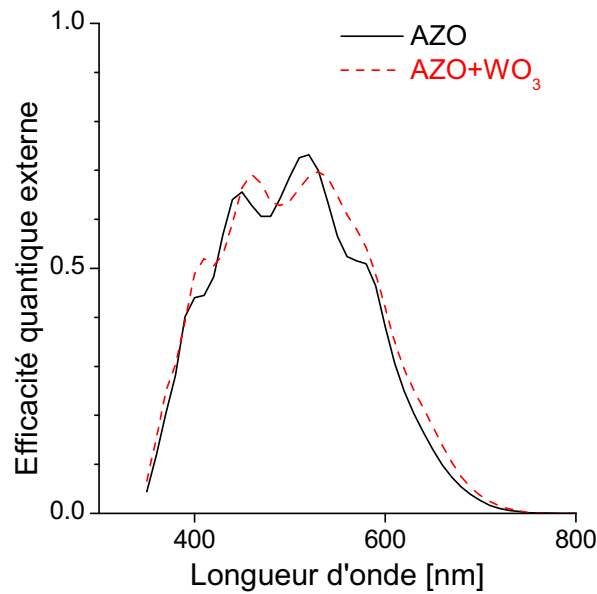


FIGURE 4.31 – Réponse spectrale de cellules a-Si:H en configuration superstrat avec et sans couche tampon en WO₃.

d'onde (à comparer à la Figure 4.21) et une augmentation globale de l'efficacité quantique sur presque toute la gamme. Malgré cette forte augmentation du courant de court-circuit, le rendement (5,5%) est équivalent à celui obtenu avec le TiO₂:Nb traité par plasma oxygéné, car le facteur de forme était supérieur dans le cas précédent.

On peut attribuer cette amélioration de la collecte du courant au même effet que dans

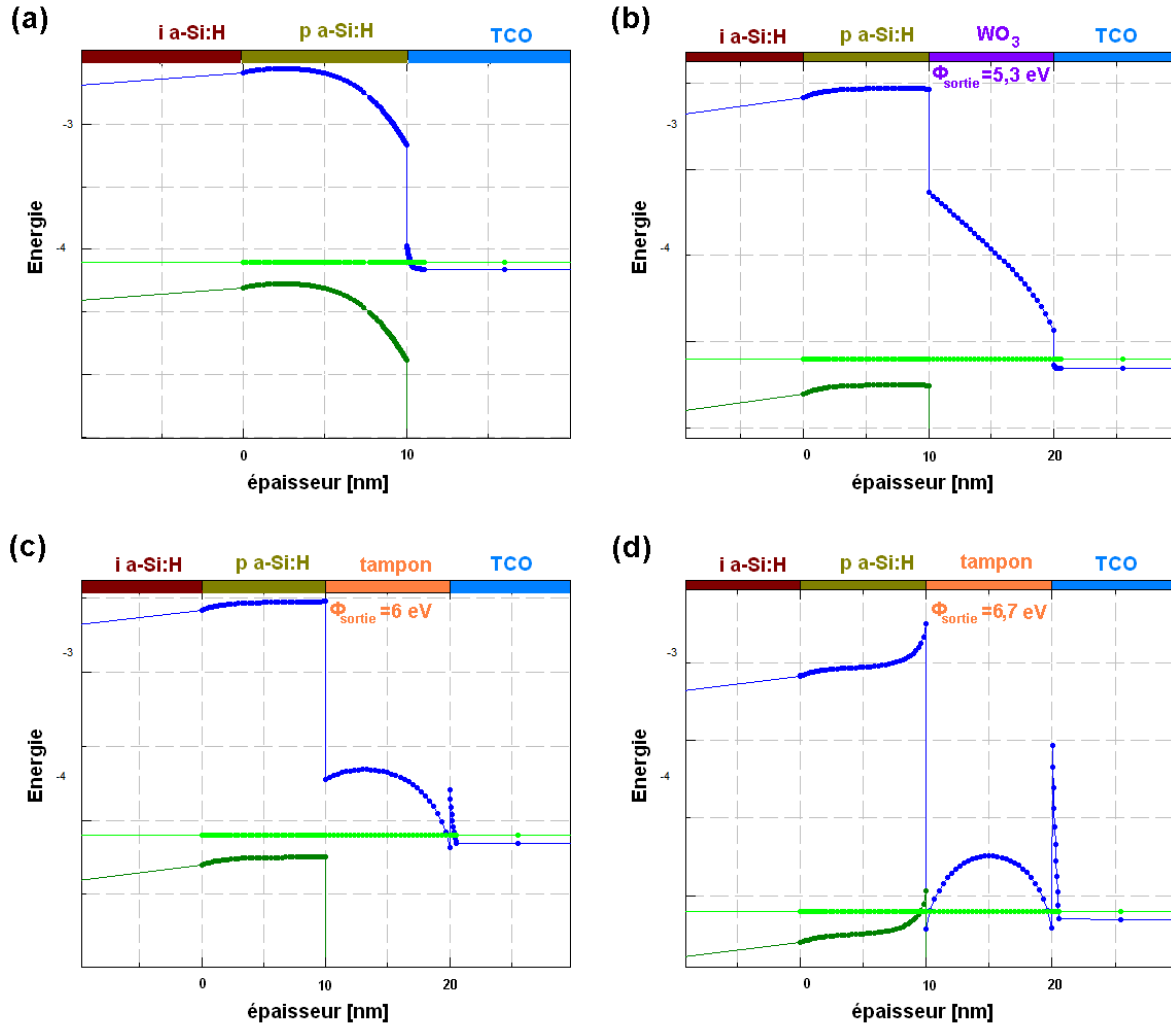


FIGURE 4.32 – Diagrammes de bandes de l'interface a-Si:H–TCO (a) sans couche tampon (b) avec une couche tampon de WO_3 de 10 nm d'épaisseur et de travail de sortie égal à 5,3 eV (c) avec une couche tampon de 10 nm et de travail de sortie égal à 6 eV (d) avec une couche tampon de 10 nm et de travail de sortie égal à 6,7 eV

la section 4.3.1, où un traitement plasma avait déposé une mince couche (quelques nanomètres) de pollution diélectrique qui pouvait expliquer une amélioration du transport à l'interface. La Figure 4.32 montre qu'une couche de WO_3 de 10 nm au travail de sortie égal à 5,3 eV empêche effectivement l'apparition d'une zone désertée du a-Si:H p à l'interface (b), comme c'est le cas avec l'AZO seul (a). La résistance série de l'empilement n'est pas modifiée (150 Ω avec ou sans WO_3), ce qui montre que la couche déposée est suffisamment conductrice et/ou fine pour ne pas entraver le passage des porteurs vers l'AZO.

Il avait par ailleurs été montré que pour une couche très mince (1–2 nm), l'influence du travail de sortie sur la courbure de bandes dans le silicium dopé était minime. En revanche, pour une couche de 10 nm, on observe une réduction de cette courbure lorsque le travail de sortie de la couche tampon dépasse de beaucoup celui du silicium dopé (Figure

4.32c,d). Ainsi, une couche tampon d'un matériau qui aurait un travail de sortie supérieur créerait une zone enrichie en porteurs à l'interface et serait à même de favoriser encore plus l'extraction des trous (Figure 4.32d). Il serait donc probablement avantageux de pouvoir déposer le WO_3 , puis l'a-Si:H sans remise à l'air pour pouvoir profiter du travail de sortie très élevé du WO_3 non remis à l'air. Il n'est néanmoins pas exclu que la mise sous vide suivie du procédé de dépôt du a-Si:H par plasma hydrogéné remette au moins partiellement à nu la surface du WO_3 et fasse remonter partiellement son travail de sortie vu par le silicium amorphe. Ceci pourrait expliquer que le courant est plus élevé avec une couche tampon de WO_3 qu'avec la couche d'oxydes déposée dans les sections précédentes lors les traitements plasma.

Soulignons enfin que l'ITO possède un travail de sortie comparable ou seulement légèrement plus élevé que l'AZO (4,8 eV environ); ainsi, cette approche d'adaptation du travail de sortie par l'insertion d'une couche tampon serait transposable à une électrode transparente en ITO.

4.3.5 Perspectives d'intégration

Les cellules a-Si:H réalisées dans ce chapitre s'inscrivent dans une logique d'intégration en modules tandem à quatre fils a-Si:H / a-SiGe:H. Les résultats obtenus permettent de proposer une architecture (Figure 4.33) pour ces modules qui synthétiserait les résultats obtenus et permettrait d'associer les gains démontrés séparément.

La cellule avant comprend une couche d'adaptation d'indice en $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ déposée sur AZO texturé par gravure acide, puis traitée au plasma O_2 . Cette électrode permet de réduire au maximum les pertes par réflexion et permet une augmentation du facteur de forme. Pour un piégeage encore plus efficace, on peut aussi texturer le réflecteur arrière en le déposant, par exemple, sur un substrat de SnO_2 . On pourrait aussi envisager de ne pas texturer la cellule avant, puisque le flux transmis supplémentaire serait alors converti par la cellule arrière. La légère hausse des pertes par réflexion pourrait être compensée par la réduction des pertes dans le matériau d'encapsulation, due au fait que la lumière transmise le traversait perpendiculairement. Des simulations de l'empilement complet suivies de réalisations expérimentales permettraient de départager ces variantes.

Il est préférable d'éviter d'insérer du WO_3 entre le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ et le silicium car l'indice de réfraction du WO_3 est inférieur à celui du silicium, si bien que l'effet antireflet serait altéré.

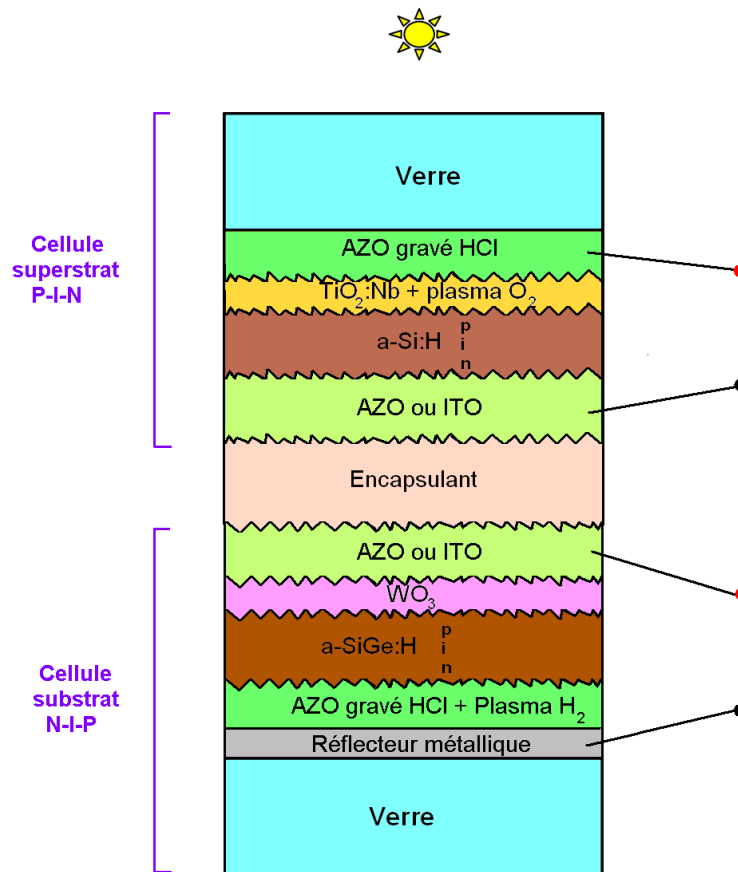


FIGURE 4.33 – Conception possible pour un module tandem 4 fils a-Si:H / a-SiGe:H avec des électrodes transparentes optimisées.

En revanche, cette couche est employée dans la cellule arrière pour améliorer l'interface AZO arrière – a-Si:H dopé p. Sur l'autre face de la cellule arrière, un plasma hydrogéné est appliqué *in situ* sur l'électrode en AZO inférieure en contact avec la couche de a-SiGe:H dopée n. L'AZO utilisé en face arrière sur le réflecteur doit être beaucoup moins dopé que celui utilisé pour les autres électrodes, car il n'a pas besoin d'être très conducteur, la conduction étant assurée par le métal. Ceci permet de limiter les pertes par absorption dans cette couche en repoussant la longueur d'onde de coupure plasma vers l'infrarouge.

Résumé du chapitre

Des cellules photovoltaïques a-Si:H ont été utilisées comme dispositif de test pour étudier l'interface TCO–a-Si:H. Les architectures adoptées, les procédés utilisés pour leur synthèse et les techniques de caractérisation et de modélisation ont été présentés. Nous avons ensuite exploré quelques pistes pour optimiser les électrodes transparentes sur les deux terrains optique et électrique : réduction de la réflectivité, adaptation du travail de sortie de l'électrode.

Une couche d'adaptation d'indice en $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ dans la phase anatase, transparente et conductrice, a été mise au point par un procédé de dépôt en deux étapes. Bien que la réflectivité des cellules soit réduite d'un tiers, leur rendement n'est pas amélioré par le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ en raison de l'apparition d'une contre-diode. Cette contre-diode est levée après l'application d'un plasma oxydant à la surface du TiO_2 . Cependant, ce n'est pas la conséquence d'une modification du travail de sortie, mais du dépôt d'une couche d'oxyde de plusieurs nanomètres à la surface de l'électrode durant les procédés plasma. Cette couche encaisse la différence de travaux de sortie, empêchant qu'elle se répercute sur le a-Si:H.

Les plasmas oxygénés et hydrogénés n'altèrent pas la transparence et la conductivité des électrodes transparentes en AZO, et permettent respectivement de hausser et d'abaisser durablement leur travail de sortie d'environ 300 meV. Malgré cela, les performances des cellules sont dégradées par ces traitements de surface. Il s'avère que c'est la remise à l'atmosphère de surfaces exposées au plasma qui entraîne l'apparition d'une contre-diode : le plasma hydrogéné réalisé *in situ* sur l'électrode côté n permet en effet une légère amélioration du rendement des cellules. Enfin, une couche tampon à haut travail de sortie insérée entre le TCO et la couche p permet également une nette augmentation du rendement. Les expériences menées ont ainsi mis en évidence des leviers d'amélioration du rendement résumés dans le tableau suivant :

		Moyen	Levier	Hausse relative du rendement
Electrique	Face n	Plasma H ₂	R série	4%
	Face p	WO ₃ 10nm	J _{cc}	15%
Optique		TiO ₂ :Nb 50 nm+Plasma O ₂	J _{cc} R _{série}	15%

En conclusion, le contrôle des interfaces est une opération délicate, dans la mesure où les propriétés des surfaces sont modifiées par l'exposition à l'atmosphère. Une meilleure compréhension des mécanismes en jeu pourrait être acquise en réalisant des mesures de travaux de sortie sous vide au moyen d'une sonde de Kelvin macroscopique sur des échantillons non contaminés à l'air après leur dépôt et les éventuels traitements de surface appliqués.

Conclusion et perspectives

L'objectif du présent travail était de mettre en évidence des leviers d'optimisation d'électrodes transparentes en ZnO:Al (AZO) dans l'optique de leur intégration dans des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium amorphe hydrogéné.

L'AZO est très étudié comme potentiel remplaçant du TCO dominant, l'ITO. Il a été choisi ici pour sa stabilité aux plasmas hydrogénés utilisés dans la synthèse de l'absorbeur a-Si:H, et sa bonne conductivité par rapport au SnO₂:F couramment utilisé dans les cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné. Dans un premier temps, nous avons élaboré des couches minces d'AZO par pulvérisation cathodique magnétron afin de définir un point de fonctionnement idoine dans le bâti dépôt utilisé. Des couches d'AZO de 400 à 600 nm d'épaisseur, synthétisées à 200°C sous une très faible pression partielle d'oxygène présentent les meilleures propriétés optoélectroniques avec une résistance par carré de l'ordre de 10Ω et une transmittivité moyenne de 85% dans la gamme 400–1100 nm.

Ensuite, le lien entre la transparence et la conductivité de l'AZO a été explicité au moyen d'un modèle dérivé du modèle de Drude, qui permet de relier les paramètres physiques macroscopiques des couches (épaisseur, densité de porteurs, mobilité) aux spectres de transmission et de réflexion. La comparaison entre les densités de porteurs et les mobilités déterminées à partir des spectres et par effet Hall mettent en évidence le rôle dominant de la diffusion intragrain dans la limitation de la mobilité, tandis que les joints de grain sont saturés et ont un effet mineur. Étant donnée la mobilité de 30 cm²/Vs relevée sur nos couches, un dopage de 5–6.10²⁰ cm⁻³ permet d'obtenir un bon compromis entre la transparence dans la gamme 400–1100 nm et la conductivité.

Des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium amorphe hydrogéné intégrant des électrodes transparentes en AZO ont été synthétisées. Au sein des cellules photovol-

taïques a-Si:H, l'interface AZO–a-Si:H peut être optimisée tant du point de vue optique que du point de vue du transport électrique. Des couches interfaciales et des traitements de surface ont été réalisés dans le but de satisfaire ces deux exigences.

Le saut d'indice diélectrique crée une forte réflexion à l'interface AZO–a-Si:H recevant le flux lumineux ; une couche d'indice intermédiaire permet de limiter les pertes optiques. Un matériau TCO à fort indice de réfraction, le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, a été mise au point : sa synthèse doit se faire en deux étapes pour obtenir la phase anatase, qui se forme sous pression partielle d'oxygène, tout en conservant une densité de porteurs élevée, incompatible avec l'introduction d'oxygène durant le dépôt. Une forte diminution de la réflectivité a été confirmée, et cet effet est renforcé lorsque l'électrode en AZO est texturée par gravure acide HCl.

L'AZO, tout comme l'ITO, présente un travail de sortie intermédiaire entre celui de l'a-Si:H dopé n et dopé p. Il est donc susceptible de créer des barrières de potentiel et des zones désertées au niveau du contact avec l'absorbeur, et d'accentuer la recombinaison des porteurs à ces interfaces. Pour réduire les différences de travaux de sortie, des plasmas oxydants et réducteurs ont été appliqués aux surfaces des électrodes, dans un premier temps avec remise à l'air consécutive. Le plasma oxygéné sur le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ permet une amélioration du rendement malgré un travail de sortie inchangé, ce qui peut être expliqué par le dépôt d'une couche oxydée de pollution lors à la réalisation du plasma dans des bûts servant par ailleurs à réaliser des dépôts. Le plasma oxygéné réalisé sur AZO a, lui, détérioré les cellules, malgré une modulation du travail de sortie mesurée dans le sens de la réduction de la barrière de potentiel à l'interface. Enfin, le plasma hydrogéné réalisé sans remise à l'air consécutive permet une amélioration du facteur de forme, tandis qu'avec une remise à l'air, les cellules étaient détériorées.

Ces résultats suggèrent qu'il est primordial de réaliser de tels traitements de surface et les mesures de travaux de sortie sans remise à l'air ; un outillage particulier, de qualité préindustrielle, devrait donc être dévolu à une étude plus poussée et systématique des propriétés des surfaces activées par plasma et à leur insertion dans des cellules photovoltaïques. Il serait idéalement muni de moyens de caractérisation *in situ*, notamment une sonde de Kelvin macroscopique pour la mesure des travaux de sortie. Il serait également intéressant d'étudier l'influence des traitements de surface sur des électrodes texturées. En effet, la texturation des électrodes renforce le caractère recombinaison des interfaces, et un juste arbitrage est à définir.

Enfin, nous avons montré le potentiel des couches tampons pour l'adaptation du tra-

vail de sortie sur l'exemple du WO_3 , qui permet une augmentation du rendement des cellules de 13%. Une étude mettant en œuvre une série de matériaux aux travaux de sortie croissants permettrait d'étudier l'impact du travail de sortie de la couche tampon sur les performances des cellules. Des matériaux à faible travaux de sortie pourraient également être recherchés pour optimiser l'interface TCO–couche n.

Bibliographie

- [1] www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie. (Cité pages 2 and 173.)
- [2] S. Martin de Nicolas, *a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells : back side assessment and improvement*, Ph.D. thesis, 2012. (Cité page 1.)
- [3] J. Damon-Lacoste, *Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si :H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène.*, Ph.D. thesis, 2007. (Cité pages 1 and 13.)
- [4] D. Jousse, Economic importance of ITO as a transparent electrode, in *Conference "ITO : What Else ?"*, Paris, 2011. (Cité page 3.)
- [5] D.-j. Yun, D.-k. Lee, H.-k. Jeon and S.-w. Rhee, Contact resistance between pentacene and indium tin oxide (ITO) electrode with surface treatment, *Organic Electronics*, **8**, pp. 690–694, 2007. (Cité page 3.)
- [6] M. G. Helander, Z. B. Wang, J. Qiu, M. T. Greiner, D. P. Puzzo, Z. W. Liu and Z. H. Lu, Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility., *Science (New York, N.Y.)*, **332** (6032), pp. 944–7, 2011. (Cité pages 3 and 4.)
- [7] A. Chen and K. Zhu, Computer simulation of a-Si / c-Si heterojunction solar cell with high conversion efficiency, *Solar Energy*, **86** (1), pp. 393–397, 2012. (Cité page 3.)
- [8] E. Centurioni and D. Iencinella, Role of Front Contact Work Function on Amorphous Silicon / Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell Performance, *Solar Energy*, **24** (3), pp. 177–179, 2003. (Cité pages 3, 4 and 37.)
- [9] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology*, **20**, pp. S35–S44, 2005. (Cité pages 4, 28, 29, 30 and 174.)

-
- [10] H. Wu, D. Kong, Z. Ruan, P.-C. Hsu, S. Wang, Z. Yu, T. J. Carney, L. Hu, S. Fan and Y. Cui, A transparent electrode based on a metal nanotrough network., *Nature nanotechnology*, **8**, 2013. (Cité pages 4 and 20.)
- [11] H. Han and N. D. Theodore, Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer, *Journal of Applied Physics*, **103**, p. 013708, 2008. (Cité page 4.)
- [12] J. Lee, D. Lim, K. Yang and W. Choi, Influence of different plasma treatments on electrical and optical properties on sputtered AZO and ITO films, *Journal of Crystal Growth*, **326** (1), pp. 50–57, 2011. (Cité pages 4 and 85.)
- [13] T. Minami, T. Yamamoto and T. Miyata, Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **366**, pp. 63–68, 2000. (Cité pages 4 and 31.)
- [14] C. Guillén and J. Herrero, Critical review TCO / metal / TCO structures for energy and flexible electronics, *Thin Solid Films*, **520** (1), 2011. (Cité pages 4, 21, 25 and 41.)
- [15] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, 1998. (Cité pages 7, 23 and 82.)
- [16] J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells*, 2006. (Cité pages 8, 13, 15, 16 and 173.)
- [17] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, wiley edition, 1981. (Cité page 10.)
- [18] Y. Poissant, *Etude et optimisation de cellules solaires photovoltaïques en couches minces de silicium polymorphe*, Ph.D. thesis, 2001. (Cité pages 10, 14, 18, 92 and 173.)
- [19] C. H. Henry, Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells, *Journal of Applied Physics*, **51** (8), p. 4494, 1980. (Cité pages 11, 12, 102 and 173.)
- [20] J. Bailat, J. Steinhauser, A. Shah and C. Ballif, Micromorph solar cell optimization using a ZnO layer as intermediate reflector, pp. 1465–1468, 2006. (Cité pages 12, 13, 18 and 173.)
- [21] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*, **89** (11), p. 5815, 2001. (Cité page 13.)
- [22] J. F. Geisz, S. Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty and J. T. Kiehl, High-efficiency GaInP / GaAs / InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction, *Applied Physics Letters*, **91** (2), p. 023502, 2007. (Cité page 13.)
- [23] R. Klenk and M. Lux-Steiner, Chalcopyrite Based Solar Cells, in *Thin Film Solar Cells*, pp. 237–275, 2007. (Cité page 14.)

- [24] K. Ramanathan, M. a. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, **11** (4), pp. 225–230, 2003. (Cité page 14.)
- [25] S. Günes, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells., *Chemical reviews*, **107** (4), pp. 1324–38, 2007. (Cité page 14.)
- [26] P. A. Lane, J. Rostalski, C. Giebeler, S. J. Martin, D. D. C. Bradley and D. Meissner, Electroabsorption studies of phthalocyanine / perylene solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **63**, pp. 3–13, 2000. (Cité page 14.)
- [27] G. W. Neudeck and a. K. Malhotra, Field effect conductance modulation in vacuum-evaporated amorphous silicon films, *Journal of Applied Physics*, **46** (1), p. 239, 1975. (Cité page 15.)
- [28] S. Lee, J. K. Arch, S. J. Fonash and C. R. Wronski, The mobility gap in a-Si :H and its effects on solar-cell performance, in *21st IEEE Photovoltaic specialists conference*, 1990. (Cité page 16.)
- [29] I.-s. Chen and C. R. Wronski, Internal photoemission on a-Si :H Schottky barrier structures revisited, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **190**, pp. 58–66, 1995. (Cité page 16.)
- [30] B. Korevaar, G. Adriaenssens, a.H.M Smets, W. Kessels, H.-Z. Song, M. van de Sanden and D. Schram, High hole drift mobility in a-Si :H deposited at high growth rates for solar cell application, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **266-269**, pp. 380–384, 2000. (Cité page 16.)
- [31] W. E. Spear and P. G. LeComber, Substitutional doping of amorphous silicon, *Solid State Communications*, **17** (9), pp. 1193–1196, 1975. (Cité page 17.)
- [32] R. A. Street, Sweep out measurements of band-tail carriers in a-Si :H, *Phil. Mag. B*, **60** (2), pp. 213–236, 1989. (Cité page 17.)
- [33] C. Wronski, Amorphous silicon technology : Coming of age, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, pp. 427–439, 1996. (Cité page 17.)
- [34] S. Guha, J. Yang and A. Banerjee, Amorphous Silicon Alloy Photovoltaic Research : Present and Future, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, **8**, pp. 141–150, 2000. (Cité page 18.)
- [35] J.-P. Simonato, Metallic Nanowires Emerging Building Blocks for TCO Alternative for future transparent electrodes, in *Presentation at the conference ITO : What Else ? (Paris)*, 2011. (Cité pages 20 and 174.)
- [36] A. J. Stapleton, R. A. Afre, A. V. Ellis, J. G. Shapter, G. G. Andersson, J. S. Quinton and D. A. Lewis, Highly conductive interwoven carbon nanotube and silver

- nanowire transparent electrodes, *Science and Technology of Advanced Materials*, **14**, 2013. (Cité page 20.)
- [37] H. H. Khaligh and I. a. Goldthorpe, Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow., *Nanoscale research letters*, **8**, p. 235, 2013. (Cité page 20.)
- [38] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*, **320**, p. 2008, 2008. (Cité page 20.)
- [39] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker and S. Seal, Graphene based materials : Past, present and future, *Progress in Materials Science*, **56**, pp. 1178–1271, 2011. (Cité page 20.)
- [40] C. Biswas and Y. H. Lee, Graphene Versus Carbon Nanotubes in Electronic Devices, *Advanced Functional Materials*, **21**, pp. 3806–3826, 2011. (Cité page 20.)
- [41] Y. H. Lee, Graphene for transparent conducting film : Comparison to carbon nanotubes, in *Presentation at the conference ITO : What Else ? (Paris)*, 2011. (Cité page 21.)
- [42] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes., *Nature nanotechnology*, **5**, pp. 574–8, 2010. (Cité page 21.)
- [43] G. J. Exarhos and X.-d. Zhou, Discovery-based design of transparent conducting oxide films, *Thin Solid Films*, **515**, pp. 7025 – 7052, 2007. (Cité pages 21, 25, 28, 74 and 174.)
- [44] I. Hamberg and C. G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In₂O₃ films : Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *Journal of Applied Physics*, **60** (11), 1986. (Cité pages 24 and 174.)
- [45] S. Calnan and A. N. Tiwari, High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films*, **518**, pp. 1839–1849, 2010. (Cité pages 24, 26 and 28.)
- [46] D. R. Sahu and J.-l. Huang, Solar Energy Materials & Solar Cells Development of ZnO-based transparent conductive coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93** (11), pp. 1923–1927, 2009. (Cité page 25.)
- [47] D. Zhang, P. Wang, R.-i. Murakami, X. Song, T. Ag, T. Zno, H. Effect, H. S and H. F, Effect of an interface charge density wave on surface plasmon resonance in ZnO/Ag/ZnO thin films, (May 2011), pp. 2010–2012, 2010. (Cité pages 25 and 40.)
- [48] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure, Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped

- zinc oxide thin films, *Solid State Sciences*, **10**, pp. 1209–1214, 2008. (Cité pages 26 and 31.)
- [49] R. Jaramillo and S. Ramanathan, Solar Energy Materials & Solar Cells Kelvin force microscopy studies of work function of transparent conducting ZnO : Al electrodes synthesized under varying oxygen pressures, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, pp. 602–605, 2011. (Cité pages 26 and 40.)
- [50] X. Chen, W. Guan, G. Fang and X. Zhao, Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO :Al thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, **252** (5), pp. 1561–1567, 2005. (Cité pages 26, 32 and 59.)
- [51] J. Krč, M. Zeman, O. Kluth, F. Smole and M. Topič, Effect of surface roughness of ZnO :Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells, *Thin Solid Films*, **426** (1-2), pp. 296–304, 2003. (Cité pages 27 and 174.)
- [52] A. A. Abouelsaood, S. A. EL-Naggar and M. Y. Ghannam, Shape and Size Dependence of the Anti-Reflective and Light-Trapping Action of Periodic Grooves, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, **10**, pp. 513–526, 2002. (Cité page 28.)
- [53] J. Krč, F. Smole and M. Topič, Study of enhanced light scattering in microcrystalline silicon solar cells, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **338-340**, pp. 673–676, 2004. (Cité page 28.)
- [54] J. Krc, B. Lipovsek, M. Bokalic, a. Campa, T. Oyama, M. Kambe, T. Matsui, H. Sai, M. Kondo and M. Topic, Potential of thin-film silicon solar cells by using high haze TCO superstrates, *Thin Solid Films*, **518** (11), pp. 3054–3058, 2010. (Cité pages 28, 31 and 174.)
- [55] C. Rockstuhl, F. Lederer, K. Bittkau, T. Beckers and R. Carius, The impact of intermediate reflectors on light absorption in tandem solar cells with randomly textured surfaces, *Applied Physics Letters*, **94**, p. 211101, 2009. (Cité page 28.)
- [56] D. Dominé, J. Steinhauser, L. Feitknecht, A. Shah and C. Ballif, Effect of ZnO layer as intermediate reflector in micromorph solar cells, in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference 3*, 2000. (Cité page 28.)
- [57] T. Söderström, F. Haug, X. Niquille, V. Terrazzoni and C. Ballif, Asymmetric intermediate reflector for tandem micromorph thin film silicon solar cells, *Applied Physics Letters*, **94**, p. 063501, 2009. (Cité page 28.)
- [58] Y. Yoshida, D. M. Wood, T. A. Gessert and T. J. Coutts, High-mobility , sputtered films of indium oxide doped with molybdenum, *Applied Physics Letters*, **84** (12), pp. 2097–2099, 2004. (Cité page 28.)

-
- [59] Granqvist C G, Transparent conductors as solar energy materials : A panoramic review, *Solar Energy Materials*, **91**, pp. 1529–1598, 2007. (Cité pages 28 and 68.)
- [60] Y. Traore, *Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante*, Ph.D. thesis, 2006. (Cité page 28.)
- [61] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Özgür and H. Morkoç, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures*, **48**, pp. 458–484, 2010. (Cité pages 29, 85, 86 and 176.)
- [62] M. Yan, M. Lane, C. R. Kannewurf and R. P. H. Chang, Highly conductive epitaxial CdO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*, **78** (16), p. 2342, 2001. (Cité page 29.)
- [63] V. M. S. Gomes, A. S. Chaves, J. R. Leite and J. M. Worlock, Self-consistent calculations of the two-dimensional electron density in modulation-doped superlattices.pdf, *Physical Review B*, **35** (8), 1987. (Cité page 29.)
- [64] D. H. Zhang and H. L. Ma, Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films, *Applied Physics A*, **62**, pp. 487–492, 1996. (Cité page 30.)
- [65] J. A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet and M. Froment, Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ films., *Journal of Materials Science*, **29**, pp. 5095–5103, 1994. (Cité page 30.)
- [66] E. Elangovan and K. Ramamurthi, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, *Applied Surface Science*, **249** (1-4), pp. 183–196, 2005. (Cité page 30.)
- [67] W. Beyer, J. Hüpkens and H. Stiebig, Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics, *Thin Solid Films*, **516** (2-4), pp. 147–154, 2007. (Cité pages 30, 32, 33 and 174.)
- [68] A. Janotti and C. G. V. D. Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.*, **72**, p. 126501, 2009. (Cité pages 30, 31 and 64.)
- [69] Y. Hayashi, K. Kondo, K. Murai, T. Moriga, I. Nakabayashi, H. Fukumoto and K. Tominaga, ZnO-SnO₂ transparent conductive films deposited by opposed target sputtering system of ZnO and SnO₂ targets, *Vacuum*, **74**, pp. 607–611, 2004. (Cité page 31.)
- [70] S. Faÿ, J. Steinhauser, S. Nicolay and C. Ballif, Polycrystalline ZnO :B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells, *Thin Solid Films*, **518** (11), pp. 2961–2966, 2010. (Cité pages 31, 86 and 174.)

- [71] Y. Igasaki and H. Saito, Substrate temperature dependence of electrical epitaxial films on sapphire (1210), *Journal of Applied Physics*, **69** (4), pp. 2190–2195, 1991. (Cité pages 32 and 60.)
- [72] J. Chang and M. Hon, The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films, *Thin Solid Films*, **386** (1), pp. 79–86, 2001. (Cité pages 32 and 60.)
- [73] J. H. Park, J. M. Shin, S.-Y. Cha, J. W. Park, S.-Y. Jeong, H. K. Park and C.-R. Cho, Deposition-temperature effects on AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering and their physical properties, *Journal of the Korean Physical Society*, **49**, 2006. (Cité page 32.)
- [74] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide, *Thin Solid Films*, **176** (2), pp. 277–282, 1989. (Cité page 32.)
- [75] J. Krc, K. Brecl, F. Smole and M. Topic, The effects of enhanced light trapping in tandem micromorph silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90** (18-19), pp. 3339–3344, 2006. (Cité page 33.)
- [76] J. T. Calow, P. J. Deasley, S. J. T. Owen and P. W. Webb, A review of semiconductor heterojunctions, *Journal of Materials Science 2*, **2**, pp. 88–96, 1967. (Cité page 34.)
- [77] B. D. Cahen and A. Kahn, Electron Energetics at Surfaces and Interfaces : Concepts and Experiments, *Advanced materials*, **15** (4), pp. 271–277, 2003. (Cité pages 34 and 37.)
- [78] K. Wandelt, The local work function : Concept and implications, *Applied Surface Science*, **111**, pp. 1–10, 1997. (Cité pages 35, 36 and 174.)
- [79] K. Kaja, *Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique*, Ph.D. thesis, 2010. (Cité page 35.)
- [80] F.-J. Haug, R. Biron, G. Kratzer, F. Leresche, J. Besuchet, C. Ballif, M. Dissel, S. Kretschmer, W. Soppe, P. Lippens and K. Leitner, Improvement of the open circuit voltage by modifying the transparent indium tin oxide front electrode in amorphous n-i-p solar cells, (November 2011), pp. 727–734, 2012. (Cité page 37.)
- [81] J. Jia, A. Takasaki, N. Oka and Y. Shigesato, Experimental observation on the Fermi level shift in polycrystalline Al-doped ZnO films, *Journal of Applied Physics*, **112**, p. 013718, 2012. (Cité pages 40, 63 and 65.)
- [82] J. Meyer, A. Shu, M. Kröger and A. Kahn, Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO₃ / organic semiconductor interfaces, *Applied Physics Letters*, **96** (13), p. 133308, 2010. (Cité pages 40 and 127.)

-
- [83] K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm and T. Riedl, Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers, *Advanced Functional Materials*, **21**, pp. 4776–4783, 2011. (Cité pages 40 and 127.)
- [84] J. Meyer, M. Kröger, S. Hamwi, F. Gnam, T. Riedl, W. Kowalsky and A. Kahn, Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces : Electronic structure and charge generation mechanism, *Applied Physics Letters*, **96** (19), p. 193302, 2010. (Cité pages 40 and 128.)
- [85] T. J. Marks, J. G. C. Veinot, J. Cui, H. Yan, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, Q. Huang, P. Lee and N. R. Armstrong, Progress in high work function TCO OLED anode alternatives and OLED nanopixelation, *Synthetic Metals*, **127**, pp. 29–35, 2002. (Cité page 40.)
- [86] T. Minami, T. Miyata and T. Yamamoto, Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **109**, pp. 583–587, 1998. (Cité page 40.)
- [87] A. Sharma, B. Kippelen, P. J. Hotchkiss and S. R. Marder, Stabilization of the work function of indium tin oxide using organic surface modifiers in organic light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, **98** (2008), p. 163308, 2012. (Cité page 41.)
- [88] P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N. R. Armstrong and S. R. Marder, The Modification of Indium Tin Oxide with Tuning of Surface Properties , and Potential for Use in Organic Electronic Applications, *Accounts of Chemical Research*, **45**, pp. 337–346, 2012. (Cité pages 41 and 174.)
- [89] Y. Zhou, A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for organic Electronics, *Science*, **336**, p. 327, 2012. (Cité page 41.)
- [90] K. Sugiyama, H. Ishii and Y. Ouchi, Dependence of indium tin oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopies, *Journal of Applied Physics*, **87**, pp. 295–298, 2000. (Cité pages 42, 112 and 113.)
- [91] F. Perry and A. Billard, Pulvérisation cathodique magnétron, Technical report, 2005. (Cité pages 46, 47, 48 and 175.)
- [92] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapour Deposition Processing*, elsevier edition, 2010. (Cité page 51.)
- [93] F. M. Smits, Measurement of sheet resistivities with the 4-point probe, *The Bell system technical Journal*, 1958. (Cité page 54.)
- [94] D. S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, 2010. (Cité pages 55, 85 and 175.)
- [95] J. Dalibard and J. Basdevant, *Mécanique quantique*, 2006. (Cité page 56.)

- [96] P. Hawkes, *Électrons et Microscopes*, CNRS Editions, Belin, 1995. (Cité page 56.)
- [97] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'ingénieur*, **p1080**, 20131996. (Cité pages 57, 161 and 179.)
- [98] J. Tillier, *Films Ni-Mn-Ga et mémoire de forme magnétique : élaboration et étude des propriétés structurales et magnétiques*, Ph.D. thesis, 2010. (Cité pages 57 and 161.)
- [99] V. K. Jain, P. Kumar, M. Kumar, P. Jain, D. Bhandari and Y. Vijay, Study of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, pp. 3541–3546, 2011. (Cité page 57.)
- [100] B. C. Cullity, *Elements of X-ray diffraction : a practical approach*, addison-we edition, 1956. (Cité page 57.)
- [101] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkens, U. Zastrow, B. Rech and M. Wuttig, Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films, *Journal of Applied Physics*, **95** (4), p. 1911, 2004. (Cité pages 57 and 58.)
- [102] I. G. Marchenko and I. M. Neklyudov, Peculiarities of initial stage of formation of structure of thin copper films in temperature deposition zone I, *Visnik Kharkiv'skogo Universitetu*, **732**, pp. 67–72, 2006. (Cité page 58.)
- [103] R. J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka and V. Sittering, Studies on ZnO :Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, **207**, pp. 341–350, 2003. (Cité pages 58, 59 and 74.)
- [104] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji and S. Takata, Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth*, **117** (1-4), pp. 370–374, 1992. (Cité page 59.)
- [105] S. Mandal, H. Mullick, S. Majumdar, A. Dhar and S. K. Ray, Effect of Al concentration in grain and grain boundary region of Al-doped ZnO films : a dielectric approach, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **41**, p. 025307, 2008. (Cité page 65.)
- [106] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko and D. E. Aspnes, Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling, *Thin Solid Films*, pp. 132–136, 1998. (Cité page 73.)
- [107] E. Rephaeli and S. Fan, Tungsten black absorber for solar light with wide angular operation range, *Thin Solid Films*, **92**, 2008. (Cité page 74.)
- [108] G. Grand and L. Poupinet, Note technique : synthèse des modèles théoriques de dispersion d'indice, Technical Report 1996, 2007. (Cité pages 74 and 75.)
- [109] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle and I. Sieber, Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO :Al films, *Thin Solid Films*, **342**, pp. 167–173, 1999. (Cité page 75.)

-
- [110] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner and B. Rech, Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films, *Thin Solid Films*, **518**, pp. 1289–1293, 2009. (Cité pages 76, 82 and 83.)
 - [111] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar and M. L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, *Applied Optics*, **37** (22), pp. 5271–5283, 1998. (Cité page 77.)
 - [112] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka and G. Dittmar, Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories, *Thin Solid Films*, **456**, pp. 201–206, 2004. (Cité page 80.)
 - [113] E. Gerlach, Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**, pp. 4585–4603, 1986. (Cité page 80.)
 - [114] W. M. Kim, I. H. Kim, J. H. Ko, B. Cheong, T. S. Lee, K. S. Lee, D. Kim and T.-Y. Seong, Density-of-state effective mass and non-parabolicity parameter of impurity doped ZnO thin films, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **41** (19), p. 195409, 2008. (Cité page 82.)
 - [115] T. Pisarkiewicz and A. Kolodziej, Non-parabolicity of the conduction-band structure in degenerate tin oxide, *Physica Status Solidi B-Basic research*, **158**, 1990. (Cité page 82.)
 - [116] D. L. Young and T. J. Coutts, Direct Measurement of Density-of-States Effective Mass and Scattering Parameter in Transparent conducting Oxides Using Second-Order Transport Phenomena, *Paper presented at the American Vacuum Society 46th International Symposium in Seattle, October 24-29*, (March), 2000. (Cité page 83.)
 - [117] J. Steinhäuser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain and C. Ballif, Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films, *Applied Physics Letters*, **90**, 2007. (Cité pages 84 and 86.)
 - [118] J. Y. W. Seto, The electrical properties of polycrystalline silicon films, *Journal of Applied Physics*, **46** (12), p. 5247, 1975. (Cité pages 85 and 176.)
 - [119] M. Zeman, J. A. Willems, L. L. A. Vosteen, G. Tao and J. W. Metselaar, Computer modelling of current matching in a-Si :H / a-Si :H tandem solar cells on textured TCO substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **46**, pp. 81–99, 1997. (Cité page 89.)
 - [120] J. Tauc, R. Grigorov and A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Physica Status Solidi*, **15**, pp. 627–637, 1966. (Cité page 93.)

- [121] J. K. Rath, W. Fuhs and H. Mell, a-Si :H Bandgap fluctuations in compensated a-Si :H (P,B) films, *Physica Status Solidi B-Basic research*, **179** (1), pp. 83–90, 1993. (Cité page 94.)
- [122] A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov and G. W. DeBell, Application of the needle optimization technique to the design of optical coatings, *Applied Optics*, **35** (28), pp. 5493–5508, 1996. (Cité page 98.)
- [123] A. Froitzheim, R. Stangl, L. Elstner, M. Kriegel and W. Fuhs, AFORS-HET : A computer-program for the simulation of heterojunction solar cells to be distributed for public use, in *Proceedings of 3rd world conference on photovoltaic energy, Vols. A-C*, pp. 279–282, 2003. (Cité page 99.)
- [124] M. Abdullah, L. Ismail, M. Mamat, M. Musa and M. Rusop, Novel encapsulated ITO/arc-ZnO :TiO₂ antireflective passivating layer for TCO conducting substrate prepared by simultaneous radio frequency-magnetron sputtering, *Microelectronic Engineering*, 2013. (Cité page 103.)
- [125] J. H. Noh, H. S. Han, S. Lee, D. H. Kim, J. H. Park, S. Park, J. Y. Kim, H. S. Jung and K. S. Hong, A Newly Designed Nb-Doped TiO₂ / Al-Doped ZnO Transparent Conducting Oxide Multilayer for Electrochemical Photoenergy Conversion Devices, pp. 13867–13871, 2010. (Cité page 103.)
- [126] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, elsevier edition, 1991. (Cité pages 103 and 128.)
- [127] T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose and T. Hasegawa, Properties of TiO₂-based transparent conducting oxides, *Physica Status Solidi (a)*, **207** (7), pp. 1529–1537, 2010. (Cité pages 104, 105 and 177.)
- [128] K. Sieradzka, J. Domaradzki, E. Prociow, M. Mazur and M. Lapinski, Properties of Nanocrystalline TiO₂ :V Thin Films as a Transparent Semiconducting Oxides, *Acta Physica Polonica A*, **116**, pp. S33–S35, 2009. (Cité page 104.)
- [129] C. Maghanga, G. Niklasson and C. Granqvist, Optical properties of sputter deposited transparent and conducting TiO₂ :Nb films, *Thin Solid Films*, **518** (4), pp. 1254–1258, 2009. (Cité page 104.)
- [130] C. Maghanga, J. Jensen, G. Niklasson, C. Granqvist and M. Mwamburi, Transparent and conducting TiO₂ :Nb films made by sputter deposition : Application to spectrally selective solar reflectors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94** (1), pp. 75–79, 2010. (Cité page 104.)
- [131] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada and T. Hasegawa, Transparent conducting properties of anatase Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ polycrystalline films on glass substrate, *Thin Solid Films*, **516**, pp. 5750 – 5753, 2008. (Cité page 104.)

- [132] N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. Hoang, S. Nakao, N. Lam and H. Hoang, Direct growth of transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ polycrystalline films on glass, *Journal of Applied Physics*, **105**, p. 123702, 2012. (Cité pages 104, 105, 106 and 177.)
- [133] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba and G. Kinoda, A transparent metal : Nb-doped anatase TiO₂, *Applied Physics Letters*, **86**, p. 252101, 2005. (Cité page 104.)
- [134] T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada and T. Hasegawa, Ta-doped Anatase TiO₂ Epitaxial Film as Transparent Conducting Oxide, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, pp. L1063–L1065, 2005. (Cité page 104.)
- [135] B. O'Regan and M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **353**, pp. 737–740, 1991. (Cité page 104.)
- [136] www.niobec.com/a-propos/niobium/. (Cité page 104.)
- [137] T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa, Fabrication of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass and polyimide substrates, *Thin Solid Films*, **517** (10), pp. 3106–3109, 2009. (Cité page 106.)
- [138] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo and M. Riede, Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells, *Applied Physics Letters*, **98** (6), p. 063301, 2011. (Cité page 111.)
- [139] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl and W. Kowalsky, Highly efficient simplified organic light emitting diodes, *Applied Physics Letters*, **91** (11), p. 113506, 2007. (Cité page 128.)
- [140] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau and S. T. Lee, Efficient organic photovoltaic devices using a combination of exciton blocking layer and anodic buffer layer, *Journal of Applied Physics*, **100** (9), p. 094506, 2006. (Cité page 128.)
- [141] C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong and W. Chen, Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells, *Applied Physics Letters*, **94** (4), p. 043311, 2009. (Cité page 128.)
- [142] C. Downs and T. E. Vandervelde, *Progress in infrared photodetectors since 2000.*, volume 13, 2013. (Cité page 154.)
- [143] Hall effect measurements : Lake Shore 7500/9500 Series Hall System User's Manual. (Cité pages 157, 158 and 179.)
- [144] H. Paqueton and J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - principe et équipement, *Techniques de l'ingénieur*, **p865v3**, 2006. (Cité pages 159, 160 and 179.)

- [145] <https://www-pfnc/spm/kelvin-force-microscopy.html>. (Cité pages 168 and 179.)
- [146] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel and S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application, *Surface Science Reports*, **66** (1), pp. 1–27, 2011. (Cité page 167.)

Annexe A

Caractérisation optique des couches minces par spectrophotométrie

Des analyses optiques sur un domaine spectral large ont été nécessaires pour cette thèse, si bien qu'il a fallu utiliser deux équipements différents pour acquérir les spectres de réflexion et de transmission des échantillons.

Ultraviolet, visible et proche infrarouge

Un spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge comporte une lampe au spectre d'émission large, un monochromateur, et deux détecteurs, l'un pour les longueurs d'ondes UV et visibles (de 200 à 850 nm) et l'autre pour l'infrarouge (de 850 à 2500 nm). Deux emplacements pour l'échantillon sont prévus sur le parcours optique du faisceau lumineux pour mesurer transmittivité et la réflectivité. Le spectrophotomètre utilisé dans le cadre de cette thèse (Perkin Elmer Lambda 950) peut fonctionner avec deux modules différents :

- un module *sphère*, dans lequel le rayonnement transmis ou réfléchi dans n'importe quelle direction est recueilli par une sphère blanche dite sphère d'intégration ;
- un module dit ARTA, pour Automated Reflectance/Transmittance Analyser, permettant d'incliner l'échantillon et de l'analyser avec une sélectivité angulaire de l'ordre de quelques degrés.

Lorsqu'une couche mince présente peu de rugosité, elle ne provoque pas de diffusion angulaire et les deux méthodes sont *a priori* équivalentes. La sphère d'intégration recueille beaucoup plus de lumière et permet une acquisition des spectres environ 5 fois plus rapide qu'avec le module ARTA. Dans cette thèse, les mesures ont été effectuées avec le module sphère dans la gamme de longueur d'onde 200-2500 nm.

Puisque R et T sont des rapports d'intensité, un étalonnage est nécessaire en l'absence d'échantillon avant chaque série de mesures. Celui-ci consiste à parcourir deux fois l'ensemble des longueurs d'ondes nécessaires à la mesure. Un premier balayage, au cours duquel le faisceau monochromatique est dirigé directement dans la sphère et se réfléchit sur un spectralon (réflecteur Lorentzien), permet de mesurer l'intensité totale (point à 100%). Lors d'un second balayage, la lampe est obturée pour obtenir une mesure d'éclairement correspondant au point 0 %, qui représente le fond lumineux. L'intensité de référence est égale à la différence de ces deux valeurs.

Mesures optiques dans le moyen infrarouge : le FTIR

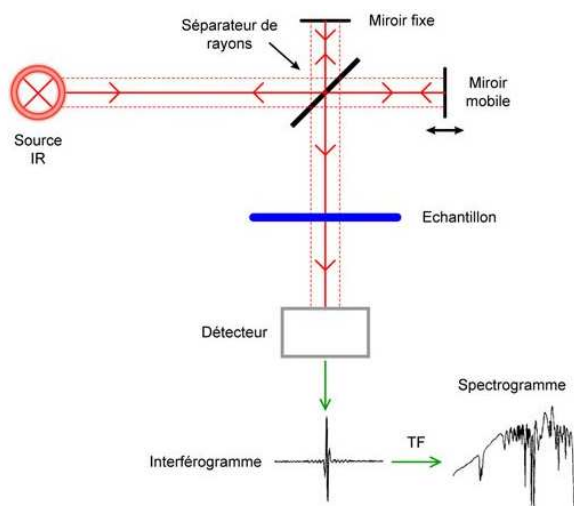


FIGURE A.1 – Fonctionnement d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier

Même en disposant de semiconducteurs à très faible gap, il est beaucoup plus difficile d'opérer une détection précise dans le moyen et lointain infrarouge que dans le visible, car les mesures interfèrent alors avec les pics d'absorption de l'atmosphère et l'émission de corps noir des objets à température ambiante [142] ; de plus, les temps d'intégration sont longs. Pour cette raison, le spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR en anglais) est souvent préféré. Il ne comporte pas de monochromateur mais un interféromètre

de Michelson (Figure A.1) qui fait interférer avec lui-même le rayonnement infrarouge émis par un laser au moyen d'un miroir mobile ; la lumière obtenue est dirigée vers l'échantillon, s'y réfléchit ou le traverse (deux configurations). La transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu donne directement le spectre de transmission ou de réflexion de l'échantillon. L'appareil utilisé pour cette thèse est de marque Brucker (modèle Equinox 55) et la gamme spectrale de travail de 2 à 5 μm ; en effet, l'absorption du verre augmente fortement au-delà de 3 μm , ce qui rend inutile l'utilisation de l'appareil sur toute sa gamme spectrale (jusqu'à 20 μm).

Raccord des spectres

Les spectres obtenus avec les deux appareils sont ensuite raccordés à 2 μm . Nous pouvons ainsi étudier le comportement optique des couches minces sur une très large gamme spectrale allant de l'ultraviolet au moyen infrarouge (200-5000 nm).

Annexe B

Importance du placement des pointes lors des mesures par effet Hall

La configuration de Van der Pauw mentionnée en 2.2.2.2 admet en fait plusieurs géométries possibles pour la couche mince mettant en jeu quatre contacts : le carré, le cercle, la feuille de trèfle, la croix [143], les deux derniers étant considérés comme les plus stables vis-à-vis de la position des contacts (voir Figure B.1).

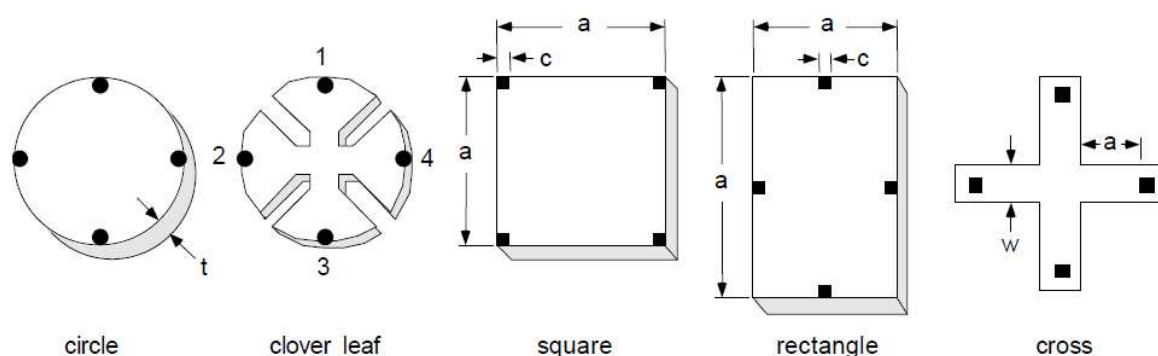
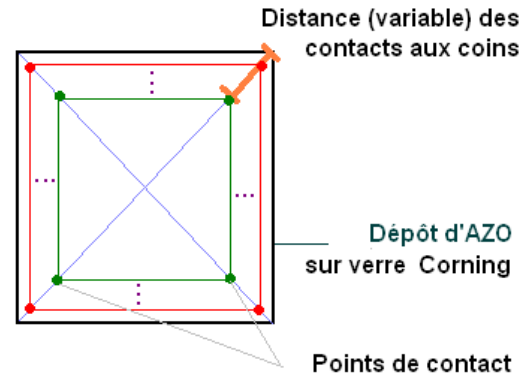


FIGURE B.1 – Configuration possibles pour la méthode de Van der Pauw (d'après [143])

Les erreurs relatives sont bien plus fortes dans l'évaluation de la tension Hall (qui permet de déterminer la mobilité) que dans celle de la résistivité. Le facteur crucial pour la précision est le rapport r de la taille des contacts à celle de l'échantillon. Il faut donc

privilégier les contacts très fins. Une borne supérieure de l'erreur est calculée dans [143] : pour la configuration en carré avec contacts aux coins, qui n'est pourtant pas la plus stable, l'erreur équivaut à r^2 pour la résistivité et à r pour la mobilité. Cela veut dire que, dans notre cas où les pointes sont d'épaisseur inférieure à 1 mm et où les échantillons mesurent 25 mm, l'erreur n'excède pas quelques pourcents, si bien que la configuration carrée est viable.

On peut obtenir des résultats très différents en modifiant la taille du carré formé par les pointes. La résistivité varie peu, mais la mobilité et la concentration de porteurs changent d'un facteur pouvant aller jusqu'à 1,6, comme le montre le tableau suivant.



Distance aux coins (mm)	ρ (10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$)	n (10^{20} cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
7	4,7	8,1	16,4
6	4,9	6,9	18,3
4	5,0	5,8	21,2
3	5,1	5,2	23,2
2	5,1	5,0	24,2
0,5	5,2	4,6	25,8

Ainsi, il faut être attentif à poser les pointes le plus près possible des coins de l'échantillon. Il convient donc, lors du dépôt de la couche de TCO, de ne pas masquer les échantillons aux coins, mais plutôt au milieu des arêtes. Ceci permet de garder intacts les coins de la couche mince et de se rapprocher de la configuration en trèfle, plus favorable à la reproductibilité des mesures.

Annexe C

Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des résolutions jusqu'à mille fois supérieures à la microscopie optique car la longueur d'onde du faisceau d'électrons utilisé est environ mille fois plus courte. Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est présenté sur la Figure C.1. Un faisceau mobile d'électrons très fin est focalisé sur l'échantillon et effectue un balayage d'une durée de l'ordre de la seconde (l'image est plus nette si l'on l'intègre plus longtemps, ce qui est utilisé pour enregistrer des clichés une fois les réglages terminés). Différentes interactions des électrons avec l'échantillon sont à l'origine de différents signaux : électrons secondaires (d'énergie supérieure à 50 eV), électrons rétrodiffusés (d'énergie inférieure à 50 eV), rayons X. Pour la formation d'images, les électrons secondaires sont principalement utilisés car les capteurs correspondants sont les plus rapides. Leur rendement du processus dépend très peu de la chimie de l'échantillon, d'où une information surtout topographique [144].

Les rayons X sont en revanche utilisés pour déterminer la composition chimique de l'échantillon : lors de l'interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'un niveau de coeur, un atome peut être ionisé. Le niveau profond laissé vacant est rapidement occupé par un électron des niveaux supérieurs, causant l'émission d'un photon X que l'on détecte au moyen d'un capteur approprié. Cette technique s'appelle analyse dispersive en énergie (EDS pour Energy-Dispersive Spectroscopy).

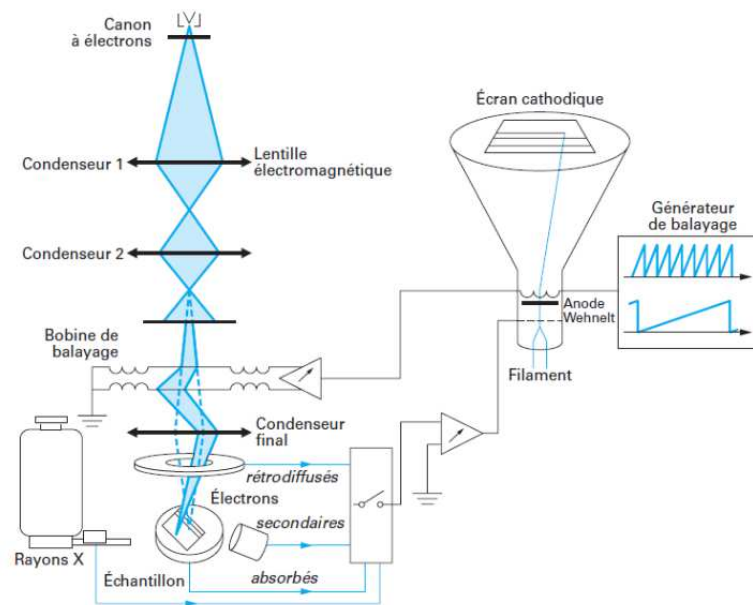


FIGURE C.1 – Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (d'après [144])

Annexe D

Diffraction des rayons X

Le montage le plus fréquemment utilisé pour la caractérisation des phases par diffraction des rayons X est le montage θ - 2θ (ou de Bragg-Bentano). La Figure D.1 montre un schéma d'un diffractomètre dans cette configuration : on observe l'onde diffractée correspondant uniquement à des plans atomiques parallèles au substrat. La diffraction des rayons X émis par une source monochromatique se produit selon la loi de Bragg [98] : si la distance entre les plans atomiques est d , alors on observe un pic de diffraction dans la direction 2θ (voir Figure D.1) lorsque

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad , \quad (\text{D.1})$$

où n est l'ordre de diffraction, soit le nombre de périodes optiques séparant les fronts d'onde diffractés sur deux plans atomiques consécutifs et λ la longueur d'onde des rayons X.

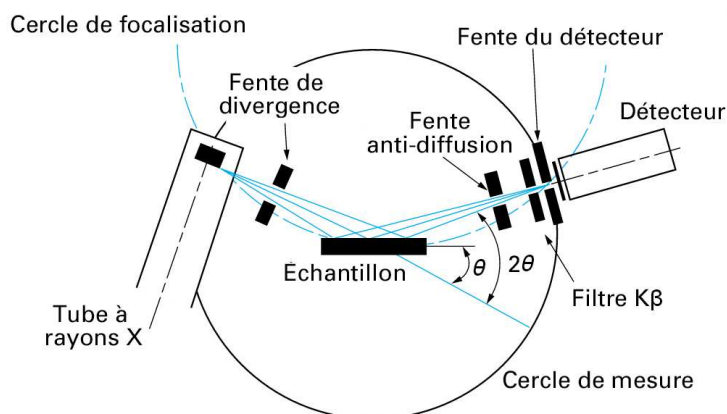


FIGURE D.1 – Schéma d'un diffractomètre (d'après [97])

Le diffractomètre utilisé pour cette thèse est équipé d'une source à anticathode de cuivre, permettant d'obtenir un rayonnement quasi mono-chromatique à 1,5412 Å. Ce rayonnement se décompose en réalité en deux raies très proches, les raies $K\alpha 1$ et $K\alpha 2$ du cuivre, de longueurs d'onde 1,5406 Å et 1,5418 Å respectivement.

L'identification de phases consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés jusqu'à présent sous la forme de fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard). Cette opération se fait à l'aide du logiciel EVA, qui permet d'éliminer mathématiquement la composante $K\alpha 2$, de soustraire la part de signal liée aux phases amorphes, et de sélectionner de manière automatisée les phases les plus ressemblantes contenant un panel d'éléments donné.

Annexe E

Réacteur PECVD utilisé pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné

L'installation utilisée pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné des cellules solaires est un dispositif de PECVD (représenté sur la Figure E); elle comporte cinq parties principales :

- Un système d'approvisionnement en gaz ;
- Une enceinte de dépôt sous vide ;
- Un système d'évacuation des gaz par un groupe de pompage ;
- Un système de refroidissement et de thermalisation ;
- Une baie de commande électrique.

L'équipement est isolé sous extraction et dispose d'un sas d'introduction des échantillons pourvu d'une vanne d'isolement avec l'enceinte et d'un système de pompage indépendant. L'approvisionnement en gaz par le réseau de la salle blanche est géré par un système informatique en raison du nombre important de gaz différents raccordés à l'équipement. La diffusion des gaz par une douche ainsi que leur évacuation sont uniformes sur les 200 mm de diamètre du porte-substrat chauffant. Celui-ci permet un contrôle de la température jusqu'à 550°C par l'intermédiaire d'un thermocouple. La pression dans l'enceinte est mesurée au moyen de 2 jauges de pression, l'une fonctionnant jusqu'à pression atmosphérique, l'autre étant dévolue au contrôle des pressions des procédés atteignant au

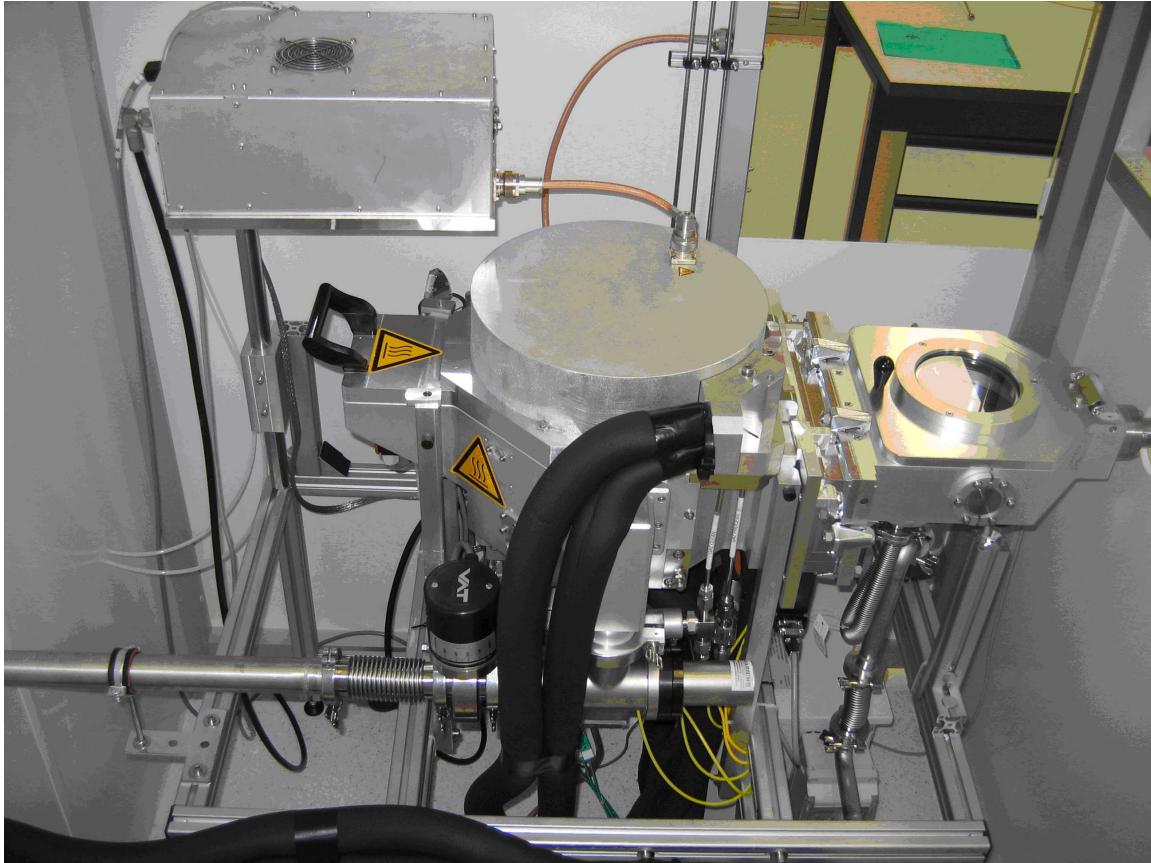


FIGURE E.1 – Réacteur de dépôt PECVD

maximum 500 Pa. La régulation de la pression se fait par une vanne de laminage asservie à la jauge de pression procédés.

Pour initier et maintenir la décharge lumineuse du plasma, la douche d'injection constitue l'électrode polarisée, reliée au générateur radiofréquence (RF). Le plateau porte-échantillon recouvert d'une matière isolante est porté à la masse, ainsi que le reste du bâti. Le générateur de puissance RF est situé dans la baie de commande électrique. Tous les boîtiers de mesures et de régulation des différents paramètres du réacteur (pression, température, débits), le générateur de puissance RF, les interrupteurs contrôlant l'ouverture ou la fermeture de toutes les vannes pneumatiques sont contrôlés par la baie électrique au travers d'une interface informatique située en salle blanche en-dehors de l'enceinte de confinement.

Les conditions de dépôt permises par cet équipement sont les suivantes :

- Pressions de travail comprises entre 1 et 500 Pa ;
- Débits d'injection des gaz ajustables avec possibilité de mélanges ;

-
- Distance entre les électrodes de 60 à 16 mm, avec une valeur standard à 25 mm environ.

Annexe F

Mesure du travail de sortie par KPFM

L'idée du KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) est de transposer le principe d'une sonde de Kelvin capacitive à l'échelle locale en utilisant un microscope à force atomique (AFM).

Le principe utilisé avec une sonde macroscopique repose sur le principe représenté sur la Figure F.1a : lorsque deux matériaux aux travaux de sortie différents sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'égalisent, ce qui conduit à l'apparition d'une différence de potentiel entre eux. En modulant temporellement la distance entre les surfaces des matériaux, on crée un courant de même fréquence. Ce courant peut être annulé si une différence de potentiel égale à la différence des travaux de sortie est appliquée. Si l'un des matériaux est un échantillon de référence au travail de sortie connu, la mesure de la tension annulant le courant périodique permet de déduire le travail de sortie de l'échantillon à mesurer (Figure F.1b).

L'AFM est d'ordinaire utilisé pour déterminer la topographie d'un échantillon à l'échelle nanométrique : une pointe très fine vibre à haute fréquence (environ 100 kHz) et défile au voisinage de la surface de l'échantillon en suivant les aspérités : c'est le mode *tapping*. En KPFM, la pointe effectue deux passages sur l'échantillon : un premier passage permettant de déterminer la topographie, et un second passage à une distance de la surface déterminée par l'utilisateur, pendant lequel est mesurée la différence de potentiel entre la surface et la pointe [146]. Ces deux étapes sont représentées sur la Figure F.2.

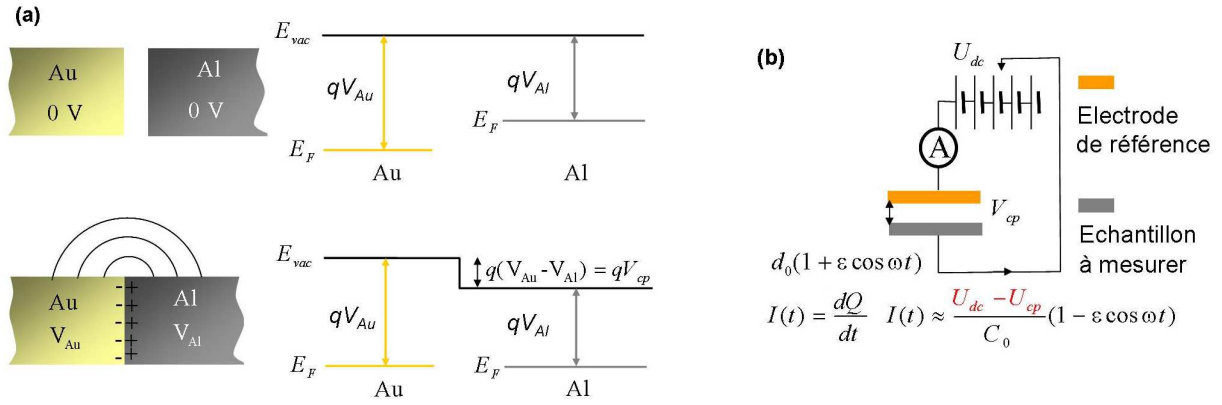


FIGURE F.1 – Principe de la mesure du travail de sortie capacitive par sonde de Kelvin (d'après [145]) : (a) établissement d'un potentiel à la mise en contact de matériaux aux travaux de sortie différents ; (b) circuit électrique permettant la mesure de la différence de travaux de sortie

Lors du premier passage, l'excitation de la pointe à sa fréquence de résonance fondamentale (de l'ordre de 50-100 kHz) est mécanique ; un asservissement sur la hauteur de la pointe (gérée par un élément piézoélectrique et relevée tout au long du passage) permet de garder à une valeur constante l'amplitude d'oscillation de la pointe à mesure qu'elle se déplace horizontalement au-dessus de l'échantillon. Cette valeur est prise inférieure environ de moitié à l'amplitude mesurée en l'absence de surface à proximité, de manière à assurer un contact entre la pointe et l'échantillon à chaque période — d'où le nom de *tapping*.

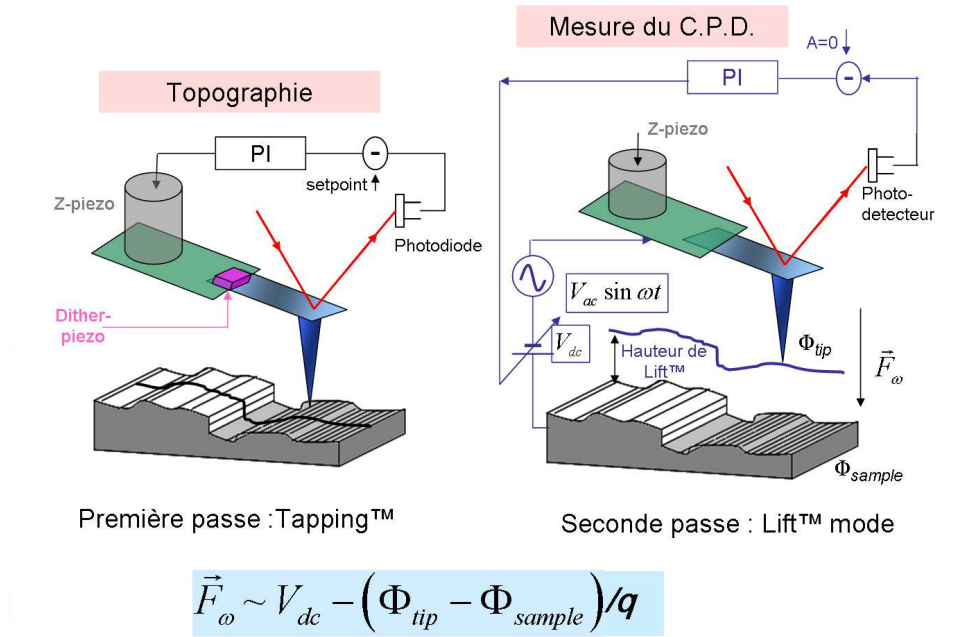


FIGURE F.2 – Principe de fonctionnement du KPFM en deux passages (d'après [145])

Lors du second passage, la pointe est maintenue à une distance fixe de la surface de l'échantillon, dont la topographie a été enregistrée au premier passage. L'excitation de la pointe n'est plus mécanique, mais électrique. On démontre que la force électrostatique s'exerçant sur la pointe comporte un terme fixe, un terme à la fréquence fondamentale, et des harmoniques. Le terme à la fréquence fondamentale est proportionnel à la différence de travaux de sortie. Ainsi, en appliquant une tension égale à cette différence, on peut annuler la composante fondamentale de l'oscillation de la pointe. Un asservissement qui maintient nulle l'amplitude d'oscillation permet donc de connaître le travail de sortie en chaque point de l'échantillon.

Le KPFM peut être aussi utilisé pour des mesures ponctuelles en différents endroits de l'échantillon, sans nécessairement réaliser de cartographie. Les deux étapes décrites plus haut sont conservées, sauf qu'aucun balayage n'est effectué. Le point crucial de la mesure devient alors l'étalonnage correct du travail de sortie effectif de la pointe au moyen d'échantillons de référence. Une petite modification dans la forme de la pointe peut modifier fortement la force électrostatique exercée par la surface, si bien que de nombreuses précautions sont nécessaires, ainsi qu'un réétalonnage fréquent. Ainsi, dans le cas d'échantillons plans et macroscopiques, cette méthode de mesure du travail de sortie s'avère donc plutôt moins performante qu'une sonde de Kelvin macroscopique classique.

Annexe G

Analyses XPS

La caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une analyse chimique d'extrême surface. Dans une chambre sous vide secondaire, l'échantillon est soumis à un rayonnement X monochromatique à $h\nu = 1486$ eV, ionisant les atomes proches de la surface — les rayons X sont en effet absorbés sur une épaisseur de quelques nanomètres seulement. Les électrons émis ont une énergie cinétique égale à $h\nu$ diminué de l'énergie d'ionisation relative au niveau électronique dépeuplé. Chaque atome ayant ses niveaux d'énergie propres, la mesure du spectre d'énergie cinétique des électrons photoémis présente des pics qui renseignent sur la chimie des premiers nanomètres sous la surface du matériau.

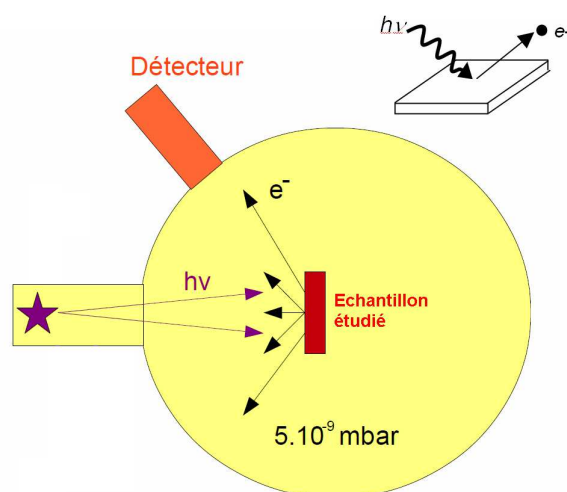


FIGURE G.1 – Principe de fonctionnement de l’XPS.

Le décalage de ces pics de -2 à +2 eV par rapport à une référence fournit de plus une

information sur l'état d'oxydation des éléments détectés. La référence est fournie par le pic du carbone, toujours présent en raison de la pollution atmosphérique des échantillons.

Table des figures

1	Répartition des différentes sources d'énergie primaire (d'après [1])	2
2	L'évolution des rendements record des cellules solaires photovoltaïques selon les technologies mises en œuvre (Source : NREL)	3
1.1	Bandes électroniques et distinction des trois grands types de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.	8
1.2	(a) Illustration du dopage n et p dans le cas du silicium (b) Niveaux électroniques donneurs et accepteurs dans un matériau dopé	9
1.3	Courbure de bande dans une jonction p-n.	9
1.4	La conversion photovoltaïque comporte deux étapes : 1) absorption d'un photon et création d'une paire électron-trou 2) séparation des charges (d'après [18])	10
1.5	Caractéristique tension-intensité d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairage	11
1.6	(a) Spectre solaire AM0 reçu au sommet de l'atmosphère (pointillés courts), spectre solaire AM1.5 reçu à la surface de la Terre aux latitudes moyennes (trait plein), comparés au rayonnement du corps noir à température de la surface du soleil, 5800K (pointillés longs) (b) Analyse graphique du rendement d'une cellule solaire selon la valeur du gap de l'absorbeur. La courbe extérieure représente l'énergie de gap en fonction du flux de photons absorbés, la courbe intérieure le travail par photon en fonction de ce même flux (d'après [19]).	12
1.7	(a) Architecture d'une cellule tandem (b) Efficacité quantique d'une cellule solaire double jonction utilisant le a-Si:H et le silicium microcristallin comme absorbeurs (d'après [20]).	13
1.8	(a) Structure du silicium cristallin ; (b) structure du silicium amorphe hydrogéné : des atomes d'hydrogène passivent la plupart des liaisons pendantes (d'après [16]).	15
1.9	Densité d'états dans le silicium amorphe hydrogéné, montrant les queues de bandes de valence et de conduction, ainsi que les états correspondant aux liaisons pendantes (d'après [16]).	16
1.10	Coefficient d'absorption du a-Si:H déposé au laboratoire, comparé à celui du silicium cristallin (base Palik).	18
1.11	Structure d'une cellule solaire photovoltaïque a-Si:H	19

1.12 Réseau de nanofils d'argent de différentes densités (a-d) et relation transmittance-résistance pour ce type d'électrodes (e). (d'après [35])	20
1.13 Mouvements aléatoires d'un électron (a) en l'absence de champ électrique : trajectoires droites; (b) en présence de champ électrique : trajectoires accélérées paraboliques. Les disques représentent des centres de diffusion et non pas le réseau cristallin lui-même (celui-ci étant le support même de la conduction).	22
1.14 Évolution théorique du spectre de transmittance de films de 200 nm d'épaisseur d'ITO suivant la densité de porteurs de charge (d'après [44])	24
1.15 (a) Contribution de différents mécanismes à la limitation de la mobilité et mobilité totale résultante (inférieure à toutes les autres). Les mobilités obtenues expérimentalement s'alignent sur une courbe beaucoup plus basse que celle du maximum théorique (pointillés) (d'après [43])	25
1.16 Couche mince parcourue par un courant et résistance carrée	26
1.17 Part du rayonnement diffusé (haze parameter) (a) en transmission (b) en réflexion (d'après [51])	27
1.18 Évolution de la conductivité des trois principaux TCO (d'après [9])	29
1.19 La surface naturellement texturée du SnO ₂ :F déposé par pulvérisation pyrolytique (d'après [54])	31
1.20 Dépôt de ZnO:B réalisé par CVD à basse pression (a) photo au microscope électronique à balayage (b) photo au microscope électronique à transmission (d'après [70])	31
1.21 Photos MEB d'une couche de ZnO:Al (a) avant gravure; (b) après gravure par une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 % (d'après [67])	32
1.22 (a) Formation d'un dipôle de surface par les électrons périphériques; $n(z)$ désigne la densité électronique (d'après [78]) (b) Lien quantitatif entre la densité surfacique de dipôle D_s et la différence de potentiel induite.	35
1.23 (a) Dipôle surfacique induit par des espèces chimiques adsorbées électropositives (b) Dipôle surfacique induit par des espèces chimiques adsorbées électropositives	35
1.24 Schéma mettant en évidence les composantes surfaciques et volumiques du travail de sortie (d'après [78]).	36
1.25 Diagramme de bandes au contact TCO-silicium dans les quatre configurations possibles : a-Si:H (noté Si sur la figure) de type n avec un TCO (a) au travail de sortie supérieur (b) au travail de sortie inférieur; a-Si:H de type p avec un TCO (c) au travail de sortie supérieur (d) au travail de sortie inférieur.	37
1.26 Protocole de mesure du travail de sortie par KPFM.	39
1.27 Principe de synthèse d'une monocouche dipolaire autoassemblée sur de l'ITO (d'après [88])	41
2.1 Principe général du dépôt par pulvérisation	46

2.2	Illustration schématique des principaux mécanismes survenant lors de l'interaction d'un ion énergétique et d'une surface : 1) Réflexion élastique de l'ion neutralisé 2) Implantation de l'ion 3) Pulvérisation, c'est-à-dire expulsion d'un atome de la surface 4) Émission électronique secondaire (d'après [91])	47
2.3	Variation temporelle de la tension de la cathode en régime pulsé.	50
2.4	(a) Vue extérieure du réacteur (b) Cathodes avec leurs caches (ouvert et fermé) (c) Porte-substrat vu de côté montrant le thermocouple (d) Porte-substrat vu de dessous montrant la résistance chauffante.	52
2.5	Effet Hall (d'après [94])	55
2.6	Effet de la température sur les propriétés cristallines et électriques de films d'AZO de 200 nm d'épaisseur : (a) résistance des films (\blacktriangledown) et mobilité électronique (\diamond) ; (b) Densité de porteurs (\blacklozenge) et taille de grains moyenne (∇).	59
2.7	Photos MEB de couches d'AZO déposées à (a) 150°C et (b) à 400°C	59
2.8	Analyse cristallographique par diffraction de rayons X de couches minces d'AZO déposées sous différentes températures	60
2.9	Facteur de mérite de couches d'AZO de 200 nm d'épaisseur en fonction de la température de dépôt.	61
2.10	(a), (b) et (c) : Évolution des caractéristiques électriques des couches minces en fonction de l'épaisseur, pour trois températures de dépôt différentes (\blacksquare – 100°C , \blacklozenge – 250°C, ∇ – 400°C) ; (d) Facteur de mérite en fonction de l'épaisseur, pour les mêmes températures.	62
2.11	Influence de la pression partielle d'oxygène (ratio oxygène/argon) sur les propriétés cristallines et électriques des films	63
2.12	Facteur de mérite et travail de sortie de couches d'AZO de 200 nm d'épaisseur déposées à 250°C en fonction de la concentration en oxygène dans le gaz de dépôt.	64
3.1	Réflexion et réfraction d'un rayon lumineux sur un dioptre.	70
3.2	Réflexions multiples à l'arrivée sur une couche mince déposée sur un substrat. Les différents fronts d'onde issus des réflexions dans l'AZO interfèrent (somme des amplitudes) tandis que le substrat en verre est trop épais pour provoquer de nouvelles interférences.	71
3.3	Spectre du ZnO non dopé, mesuré et modélisé par une loi de Lorentz	75
3.4	Indice de réfraction et coefficient d'extinction calculés par le modèle de Drude adapté, mettant en évidence l'influence (a) de la densité de porteurs : $7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (rouge) ou $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une même mobilité de $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; et (b) l'influence de la mobilité électronique : $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ou $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une même densité de porteurs de $7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Les spectres de réflexion et de transmission correspondants sont représentés en (c) et (d) pour une couche de 200 nm d'épaisseur.	77

3.5	Spectres de transmission et de réflexion expérimentaux et calculés d'après les valeurs de N_e et μ mesurés par effet Hall sur deux échantillons (a) et (b) d'épaisseurs, densités de porteurs et mobilités différentes.	78
3.6	Spectres de réflexion et de transmission expérimentaux et calculés pour un échantillon d'AZO déposé sur verre.	79
3.7	Masse effective en fonction de la densité de porteurs Hall (triangles) et Drude (carrés) et courbes de tendance selon l'équation(3.7). Le paramètre en facteur de N_e est numériquement égal à 1,908	82
3.8	Extraction d'une série de points correspondant à des conditions de dépôt identiques à l'exception de la pression partielle d'oxygène, avec la courbe de tendance.	83
3.9	(a) Rapport $N_{e,Drude}/N_{e,Hall}$ en fonction de la densité de porteurs; chaque point représente un échantillon; (b) Rapport μ_{Drude}/μ_{Hall} en fonction de la densité de porteurs; chaque point représente un échantillon. Les histogrammes montrent la répartition statistique globale de chaque grandeur.	84
3.10	(a) Schéma de la structure d'un matériau polycristallin (b) distribution de charge (c) diagramme d'énergie (d'après [118]).	85
3.11	Schéma des deux principaux mécanismes de diffusion des électrons limitant la mobilité dans les TCO : (a) diffusion par les joints de grain et (b) par les impuretés ionisées (d'après[61])	86
3.12	Mobilité électronique en fonction de la densité de porteurs	86
3.13	Calcul du facteur de mérite en fonction de la densité de porteurs en utilisant une relation empirique entre la mobilité et densité de porteurs.	87
4.1	Architecture d'un module tandem 4 fils. MPPT signifie <i>Maximum Power Point Tracker</i>	90
4.2	Architecture des cellules solaires a-Si:H en configuration superstrat et substrat	91
4.3	(a) Indice de réfraction et coefficient d'extinction du silicium amorphe hydrogéné intrinsèque et dopé (b) Détermination du gap optique des couches absorbantes par la méthode de Tauc.	93
4.4	Principales étapes de la réalisation des cellules a-Si :H : (a) Dépôt de l'électrode arrière (avec ou sans métal) et du silicium amorphe hydrogéné en pleine plaque (b) Dépôt du TCO avec un masque (c) Gravure du silicium masqué par zones couvertes de TCO (d) Dépôt des contacts	95
4.5	Lot de 4×16 cellules solaires photovoltaïques de 0,16 cm ² à base de silicium amorphe hydrogéné	95
4.6	Caractéristique j(V) d'une cellule photovoltaïque.	97

4.7	(a) Représentation de la densité de puissance absorbée au sein de la couche de silicium amorphe hydrogéné pour $\lambda = 575$ nm (la structure n'est pas entièrement représentée pour mettre en évidence cette zone) (b) Part du rayonnement incident absorbée dans le a-Si:H intrinsèque en fonction de la longueur d'onde (Simulation Comsol, courtoisie d'H. Szambolics)	101
4.8	Influence du réflecteur arrière sur la caractéristique I-V d'une cellule a-Si:H	101
4.9	Réduction de la réflectivité de l'empilement Verre / AZO / a-Si:H au moyen d'une couche d'adaptation d'indice en TiO_2 de 50 nm d'épaisseur entre le verre de l'a-Si:H : simulation sous OptiLayer.	103
4.10	Structures cristallines (a) de l'anatase (b) du rutile montrant les arrangements des réseaux octaédriques de TiO_6 (d'après [127]).	105
4.11	Diagramme de croissance de phase du TiO_2 selon deux paramètres : la température (T°) et la fraction d'oxygène ($f(\text{O}_2)$) dans le gaz de dépôt (a) sur substrat de LaAlO_3 (b) sur substrat de verre. La pression totale est de 1 Pa (d'après [132]).	105
4.12	(a) Spectres DRX d'échantillons de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ réalisés par PVD magnétron sur verre sans oxygène (bas) ou avec 1% d'oxygène dans le gaz de dépôt ; la résistance carrée de chaque échantillon est indiquée sous le graphe correspondant. Les traits verticaux situent des pics correspondant aux phases rutile (bleu) et anatase (rouge). (b) Spectres de transmission des couches (épaisseur 200 nm)	106
4.13	Spectres d'absorption (unités arbitraires) expérimental et d'après la théorie de la diffusion de Mie : la section efficace de diffusion S est proportionnelle à $\left \frac{\varepsilon_{\text{Nb}} - \varepsilon_{\text{TiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Nb}} + 2\varepsilon_{\text{TiO}_2}} \right ^2$	107
4.14	(a) Spectre DRX d'une couche mince de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ déposée par PVD magnétron en deux étapes : couche germe de 15 nm réalisée sous oxygène, puis croissance épitaxiale de la couche principale sans oxygène. Les traits verticaux indiquent des pics choisis correspondant aux phases rutile (bleu) et anatase (rouge). (b) Spectre de transmission de cet échantillon avant et après recuit	107
4.15	Indice de réfraction et coefficient d'extinction des dépôts de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ déposés sans couche germe (avec ou sans oxygène) et avec couche germe ; les indices de l'AZO avec une densité de porteurs de $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sont reportés à titre comparatif.	108
4.16	Réduction expérimentale de la réflectivité de l'empilement au moyen d'une couche d'adaptation d'indice en TiO_2 : (a) avec une électrode plane (b) avec une électrode texturée	110
4.17	Courbes $j(V)$ de cellules a-Si:H avec et sans couche d'adaptation d'indice en $\text{TiO}_2\text{:Nb}$	111
4.18	Influence du plasma oxygéné sur les propriétés optiques du $\text{TiO}_2\text{:Nb}$	113
4.19	Effet de l'application d'un plasma oxygéné sur la couche tampon de TiO_2 :Nb sur les résultats d'une cellule a-Si:H	114
4.20	Densité de courant <i>maximale</i> qu'il est possible d'obtenir compte tenu du coefficient de réflexion, avec et sans couche de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$	114

4.21	Réponse spectrale de cellules a-Si:H en configuration superstrat avec une électrode avant en AZO nu, avec une couche d'adaptation d'indice en $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, et avec cette même couche passée au plasma oxygéné.	116
4.22	Diagrammes de bandes de l'interface a-Si:H–TCO avec une couche diélectrique (pollution) d'épaisseur variable (a) pas de diélectrique (b) 0,5 nm (c) 1 nm (d) 2 nm. Le $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ et l'AZO ont une structure de bande quasi-identique, si bien qu'ils ne sont pas différenciés ici. L'affinité électronique de la couche diélectrique a été fixée à 5 eV.	117
4.23	Diagrammes de bandes de l'interface a-Si:H–TCO avec une couche diélectrique de 1 nm d'épaisseur et d'affinité électronique χ_e variable (a) $\chi_e = 4$ eV ; (b) $\chi_e = 5$ eV ; (c) $\chi_e = 6$ eV.	119
4.24	Effet du plasma oxygéné sur les propriétés optiques d'une électrode en AZO de 600 nm d'épaisseur.	120
4.25	Effet de l'application d'un plasma oxygène à l'électrode en AZO côté <i>p</i> sur les performances d'une cellule a-Si:H (a) cellule témoin en configuration superstrat (b) cellule traitée au plasma argon-oxygène au niveau du contact AZO- <i>p</i> a-Si:H	121
4.26	Effet de l'application d'un plasma hydrogène à l'électrode en AZO côté <i>n</i> sur les performances d'une cellule a-Si:H : cellule témoin en configuration substrat (trait plein) et cellule traitée au plasma hydrogéné au niveau du contact AZO- <i>n</i> a-Si:H (pointillé) . . .	123
4.27	Récapitulatif des étapes de réalisation d'un lot de cellules a-Si:H pour l'étude de l'influence de la prise de contact arrière	124
4.28	Caractéristiques $j(V)$ de cellules a-Si:H ayant reçu un traitement plasma hydrogéné avec différentes prises de contact sur l'électrode arrière.	125
4.29	Caractéristique $j(V)$ de cellules a-Si:H ayant subi un plasma hydrogéné sur leur électrode en AZO côté <i>n</i> , mais sans remise à l'air préalable au dépôt a-Si:H (a) sans réflecteur arrière (600 nm d'AZO) ; (b) avec réflecteur arrière (100 nm d'Ag + 250 nm d'AZO). . .	127
4.30	Effet de l'insertion d'une couche de WO_3 à travail de sortie élevé (5,3 eV) sur le fonctionnement d'une cellule a-Si:H	129
4.31	Réponse spectrale de cellules a-Si:H en configuration superstrat avec et sans couche tampon en WO_3	129
4.32	Diagrammes de bandes de l'interface a-Si:H–TCO (a) sans couche tampon (b) avec une couche tampon de WO_3 de 10 nm d'épaisseur et de travail de sortie égal à 5,3 eV (c) avec une couche tampon de 10 nm et de travail de sortie égal à 6 eV (d) avec une couche tampon de 10 nm et de travail de sortie égal à 6,7 eV	130
4.33	Conception possible pour un module tandem 4 fils a-Si:H / a-SiGe:H avec des électrodes transparentes optimisées.	132
A.1	Fonctionnement d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier	154

B.1	Configuration possibles pour la méthode de Van der Pauw (d'après [143])	157
C.1	Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (d'après [144]) . . .	160
D.1	Schéma d'un diffractomètre (d'après [97])	161
E.1	Réacteur de dépôt PECVD	164
F.1	Principe de la mesure du travail de sortie capacitive par sonde de Kelvin (d'après [145]) : (a) établissement d'un potentiel à la mise en contact de matériaux aux travaux de sortie différents; (b) circuit électrique permettant la mesure de la différence de travaux de sortie	168
F.2	Principe de fonctionnement du KPFM en deux passages (d'après [145])	168
G.1	Principe de fonctionnement de l'XPS.	171

Table des matières

Résumé - Abstract	iii
Remerciements	v
Constantes, Liste des symboles, abréviations	ix
Introduction	1
1 Les oxydes transparents conducteurs pour le solaire photovoltaïque	7
1.1 Cellules solaires photovoltaïques et silicium amorphe	7
1.1.1 Effet photovoltaïque dans une cellule solaire	7
1.1.2 Choix de l'absorbeur pour une cellule solaire photovoltaïque	11
1.1.3 Le silicium amorphe hydrogéné comme absorbeur dans les cellules solaires photovoltaïques en couches minces	15
1.1.3.1 Structure et hydrogénation	15
1.1.3.2 Un gap élevé	16
1.1.3.3 Faible longueur de diffusion	16
1.1.3.4 Coefficient d'absorption élevé	17
1.1.3.5 Architecture générale	18
1.1.4 L'électrode transparente : résolution du compromis transparence / conductivité	20
1.2 Des oxydes métalliques dopés pour les électrodes transparentes	21
1.2.1 Propriétés optoélectriques des TCO	22
1.2.1.1 Densité de porteurs et mobilité	22
1.2.1.2 Dopage optimal	24
1.2.1.3 Qualification et choix d'un TCO : facteur de mérite	25
1.2.1.4 Propriétés de diffusion de la lumière	26
1.2.2 L'oxyde de zinc parmi les TCO	28
1.2.2.1 L'ITO, le TCO dominant	28
1.2.2.2 L'oxyde d'étain, un TCO stable chimiquement et texturé .	30
1.2.2.3 Le ZnO : un TCO polyvalent	30

1.3	Interfaces entre l'absorbeur et l'électrode	34
1.3.1	Travail de sortie et barrières de potentiel	34
1.3.2	Mesure du travail de sortie	37
1.3.3	Modulation du travail de sortie	39
1.3.3.1	Couches tampons et matériaux composites	40
1.3.3.2	Monocouches dipolaires autoassemblées	41
1.3.3.3	Traitement de la surface par plasma	42
	Résumé du chapitre	42
2	Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO:Al	45
2.1	Élaboration de films par pulvérisation cathodique magnétron	45
2.1.1	Mécanismes de base	46
2.1.1.1	Pulvérisation	46
2.1.1.2	Énergie des ions pulvérisés	47
2.1.1.3	Effet magnétron	48
2.1.2	Dépôt d'oxydes métalliques en régime pulsé	48
2.1.2.1	L'importance de la prépulvérisation	48
2.1.2.2	Brasure des cibles et refroidissement	49
2.1.2.3	Apparition de décharges électriques	50
2.1.3	Description des pulvérisateurs utilisés	51
2.1.3.1	Pulvérisation DC pulsé	51
2.1.3.2	Pulvérisateur radiofréquence	52
2.2	Caractérisation des propriétés opto-électroniques des couches minces de ZnO:Al	53
2.2.1	Propriétés optiques	53
2.2.2	Propriétés électriques	53
2.2.2.1	Mesure de résistance carrée	53
2.2.2.2	Mesure par effet Hall	54
2.2.3	Caractérisations complémentaires : microstructure des films	55
2.2.3.1	Profilométrie à stylet	55
2.2.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
2.2.3.3	Identification des phases : diffraction des rayons X	56
2.3	Etude comparative de couches minces d'AZO	57
2.3.1	Rôle de la température de dépôt sur les qualités de l'AZO	58
2.3.2	Influence de l'épaisseur sur les propriétés des films	61
2.3.3	Contrôle des propriétés par la pression partielle d'oxygène durant le dépôt	63
	Résumé du chapitre	65

3 Compréhension et exploitation du lien entre transparence et conductivité dans l'AZO	67
3.1 Modélisation optique des couches minces d'AZO	67
3.1.1 Cadre général	67
3.1.1.1 Propagation d'une onde dans un matériau	67
3.1.1.2 Indice de réfraction	68
3.1.1.3 Réflexion et transmission par un dioptre	69
3.1.2 Lien avec les grandeurs expérimentales	70
3.1.3 Choix d'un modèle mixte pour la loi d'indice de l'AZO	73
3.1.3.1 Contribution interbande	74
3.1.3.2 Contribution intrabande	75
3.1.3.3 Calcul des indices et des spectres	76
3.2 Détermination des caractéristiques électroniques de l'AZO par voie optique	78
3.2.1 Raffinement du modèle	78
3.2.1.1 Mobilité variable	79
3.2.1.2 Autres mécanismes ignorés dans ce modèle	80
3.2.2 Validation du modèle par l'examen des paramètres physiques	81
3.2.2.1 Épaisseur	81
3.2.2.2 Masse effective	81
3.2.3 Conduction dans le matériau microcristallin	84
Résumé du chapitre	88
4 Adaptation de l'électrode en AZO à une meilleure extraction des porteurs dans les cellules a-Si:H	89
4.1 Synthèse et caractérisation de cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné en couche mince	89
4.1.1 Cadre	89
4.1.2 Architecture des cellules	91
4.1.3 Procédés utilisés	92
4.1.3.1 Dépôt des couches minces	92
4.1.3.2 Individualisation des cellules	94
4.1.3.3 Gravure et dépôt des contacts	94
4.1.4 Techniques de caractérisation et de modélisation de cellules solaires photovoltaïques	96
4.1.4.1 Caractéristique $j(V)$ sous éclairnement	96
4.1.4.2 Réponse spectrale	98
4.1.4.3 Modélisation optique sous OptiLayer/OptiChar et Comsol	98
4.1.4.4 Modélisation électrique sous AFORS-HET	99
4.2 Piégeage optique	100

4.2.1	Réflecteur arrière	100
4.2.2	Couche d'adaptation d'indice	103
4.2.2.1	Principe	103
4.2.2.2	Dépôt de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$	104
4.2.2.3	Anti-reflet à base de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$	109
4.3	Optimisation du transport à l'interface TCO-a-Si:H	112
4.3.1	Plasma oxygéné à l'interface $\text{TiO}_2\text{:Nb-p a-Si:H}$	112
4.3.2	Plasma oxygéné à l'interface AZO-p a-Si:H	118
4.3.3	Plasma hydrogéné à l'interface AZO-n a-Si:H	122
4.3.4	Adaptation du travail de sortie au moyen d'une couche tampon en oxyde de tungstène	128
4.3.5	Perspectives d'intégration	131
	Résumé du chapitre	133
	Conclusion et perspectives	135
	Bibliographie	139
	A Caractérisation optique des couches minces par spectrophotométrie	153
	B Importance du placement des pointes lors des mesures par effet Hall	157
	C Microscope électronique à balayage	159
	D Diffraction des rayons X	161
	E Réacteur PECVD utilisé pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné	163
	F Mesure du travail de sortie par KPFM	167
	G Analyses XPS	171
	Table des figures	173
	Table des matières	181